

**Estudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de  
Carbono por Espalhamento Raman Ressonante**

Cristiano Fantini Leite

Outubro de 2005

# **Estudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de Carbono por Espalhamento Raman Ressonante**

Cristiano Fantini Leite

Orientador: Prof. Marcos Assunção Pimenta

Co-orientador: Prof. Ado Jorio de Vasconcelos

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais  
como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Outubro de 2005

*Dedico esta tese aos meus pais Lourivaldo e Marlene.*

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao Marquinho pela excelente orientação, pela dedicação destinada a este trabalho, sem a qual este não teria sido realizado, e principalmente pela amizade durante esses anos de convivência. Tão importante quanto o orientador numa tese é a presença do co-orientador, então, não posso deixar de agradecer ao Ado que sempre estava à disposição para tirar as minhas dúvidas (que não eram poucas), sempre tinha grandes idéias, e uma invejável empolgação com o trabalho. Agradeço também à Sica que me recebeu em seu laboratório na escola de engenharia, para fazer medidas usando o espectrômetro Raman com monocromador simples, e também ao professor Luiz Orlando que me recebeu em seu laboratório para realizar a síntese de amostras de nanotubos usando o método arco elétrico. Agradeço aos amigos do laboratório, principalmente o Maurício, que trabalhou comigo em vários experimentos, e o Gusta pela ótima convivência desde a iniciação científica. Agradeço a todos os pesquisadores do grupo de nanotubos do DF-UFMG e CDTN, por todas as conversas e importantes discussões nos encontros do grupo ou mesmo nos corredores do departamento e na sala do café. Agradeço à Marluce da secretaria de pós pela boa vontade que sempre recebe os alunos. Não posso deixar de agradecer a todos os amigos da pós-graduação pelas várias horas de enrolação na cantina, pelas conversas no almoço e no jantar, as discussões nas horas das provas, as cervejadas no buteco do ICB na sexta à noite (e em outros lugares nos outros dias), enfim, por todos os bons momentos que vivemos durante esses anos. Finalmente, agradeço à CAPES que financiou minha bolsa durante esses quatro anos de doutorado.



# Conteúdo

<b>RESUMO</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>v</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Estrutura dos Nanotubos de Carbono</b>	<b>6</b>
2.1 Célula unitária e zona de Brillouin . . . . .	6
2.2 Estrutura Eletrônica . . . . .	11
2.2.1 Modelo de elétrons fortemente ligados ( <i>Tight binding model</i> ) . . . . .	11
2.2.2 Densidade de estados eletrônicos . . . . .	15
2.3 Propriedades ópticas . . . . .	18
2.3.1 Energias de transições ópticas em função do diâmetro . . . . .	18
2.3.2 Éxcitons . . . . .	20
2.4 Dispersão de Fônons . . . . .	23
2.5 Simetria dos nanotubos . . . . .	25
<b>3 Espalhamento Raman em Nanotubos de Carbono</b>	<b>28</b>
3.1 Aspectos teóricos do espalhamento Raman . . . . .	28
3.2 Detalhes experimentais . . . . .	33
3.3 Espalhamento Raman ressonante em nanotubos de carbono . . . . .	36
3.3.1 Modo de respiração radial . . . . .	37
3.3.2 Banda G . . . . .	40
3.3.3 Espalhamento Raman com dupla ressonância . . . . .	41

<b>4</b>	<b>Transições Ópticas e Atribuição dos Índices <math>(n, m)</math> de Nanotubos</b>	<b>43</b>
4.1	Modos radiais e energias das transições ópticas . . . . .	43
4.2	Efeitos Térmicos . . . . .	53
4.3	Análise das Intensidades . . . . .	57
4.4	Experimentos com amostras CoMoCAT . . . . .	59
4.5	Conclusões . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Dispersão dos Modos de Frequência Intermediária</b>	<b>65</b>
5.1	Introdução . . . . .	65
5.2	Experimentos em amostras sintetizadas pelo método do arco elétrico . . . .	68
5.2.1	Síntese da amostra . . . . .	68
5.2.2	Medidas dos modos de frequência intermediária . . . . .	69
5.3	Discussão dos resultados . . . . .	71
5.3.1	Origem dos modos intermediários . . . . .	72
5.3.2	Processo seletivo responsável pela dispersão discreta . . . . .	78
5.3.3	Análise da forma de linha . . . . .	80
5.3.4	Modos Intermediários para Nanotubos Metálicos . . . . .	82
5.4	Experimentos com amostras crescidas pelo método HiPco . . . . .	83
5.5	Modos intermediários não dispersivos . . . . .	87
5.6	Modos intermediários em nanotubos isolados . . . . .	88
5.7	Conclusão . . . . .	89
<b>6</b>	<b>Cadeias Lineares de Carbono Formadas por Tratamento Térmico de Nanotubos de Parede Dupla</b>	<b>90</b>
6.1	Modo induzido pela coalescência de nanotubos . . . . .	90
6.2	Experimentos . . . . .	93
6.2.1	Análise das frequências . . . . .	95
6.2.2	Análise das Intensidades . . . . .	97
6.3	Discussão dos Resultados . . . . .	97
6.4	Conclusões . . . . .	102
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>103</b>

# Resumo

Neste trabalho investigamos propriedades eletrônicas e vibracionais de nanotubos de carbono através de medidas de espalhamento Raman ressonante em diferentes tipos de amostras de nanotubos de carbono variando-se quase continuamente a energia de excitação ( $E_{\text{laser}}$ ). Esta variação quase contínua na energia de excitação permite-nos observar como a intensidade de cada modo Raman varia em função da energia de excitação e obter o perfil de ressonância de cada tipo de nanotubo de carbono. Primeiramente foram obtidos espectros dos modos de respiração radial para amostras de nanotubos em feixes e em solução usando vários diferentes valores de  $E_{\text{laser}}$ , entre 1,5 e 2,7 eV. Com os espectros obtidos foram construídos mapas tridimensionais da intensidade versus  $E_{\text{laser}}$  e deslocamento Raman, e a partir da análise destes mapas foram obtidas as energias das transições ópticas ( $E_i$ ) de 49 diferentes tipos de nanotubos, sendo 21 metálicos e 28 semicondutores. Comparando os resultados experimentais com modelos teóricos foram identificadas as famílias de nanotubos com  $2n + m = \text{constante}$  e, da identificação destas famílias, foi feita a determinação estrutural dos índices  $(n, m)$  para os 49 tipos de nanotubos. Os resultados que obtivemos para os nanotubos semicondutores estão de acordo com aqueles obtidos anteriormente por fotoluminescência. No entanto, pudemos determinar as transições ópticas dos nanotubos metálicos, não observáveis por fotoluminescência e observamos apenas a transição óptica associada à componente da singularidade de van Hove de mais baixa energia dos nanotubos metálicos. Um desvio para valores mais baixos é observado nas energias de transição de nanotubos em feixes quando comparadas com aquelas de nanotubos em solução. Além disso, um forte efeito térmico foi observado nas transições ópticas dos nanotubos em feixes devido ao aquecimento da amostra pelo laser incidente. Usamos o espalhamento Raman ressonante para estudar também a dispersão dos modos de frequência intermediária ( $600\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ ) dos nanotubos de carbono. Vários picos, de baixa intensidade, são observados nesta região e pudemos interpretar estes modos como sendo originados de um processo Raman de segunda ordem que envolve a com-

binação de fônons ópticos e acústicos do grafite. Além do mais, constatamos que ocorre um processo ressonante altamente seletivo para estes modos, que faz com que apenas nanotubos com ângulo quiral baixo contribua para o espectro dos modos de frequência intermediária. Mostramos que este comportamento dispersivo do tipo degrau dos modos de frequência intermediária é observado tanto para nanotubos semicondutores quanto para metálicos. Finalmente, estudamos também o comportamento ressonante de uma banda Raman observada em  $\sim 1850 \text{ cm}^{-1}$ , em amostras de nanotubos de carbono de parede dupla tratadas termicamente a altas temperaturas. Através de medidas do espectro Raman desta banda usando várias energias de excitação, observamos um forte efeito ressonante com um máximo de intensidade em 2,20 eV. Comparando o resultado experimental com cálculos teóricos das frequências dos modos Raman e dos *gaps* eletrônicos de cadeias lineares de carbono, concluimos que esta banda é originada de vibrações de pequenas cadeias de carbono com número ímpar de átomos.

# Abstract

In this work, we have investigated the electronic and vibrational properties of carbon nanotubes by using resonance Raman scattering measurements in different kind of carbon nanotube samples, by changing quasi-continuously the laser excitation energy ( $E_{\text{laser}}$ ). This quasi-continuous variation of the excitation energy allowed us to observe how the intensity of each Raman mode changes as a function of the laser energy and to obtain the resonance profile for each type of carbon nanotube. In the first part of the work, spectra of the radial breathing mode for nanotubes in solution and in bundles were obtained, for many different values of  $E_{\text{laser}}$  between 1.5 and 2.7 eV. After collecting all the spectra, we made three dimensional plots of intensity versus Raman shift and  $E_{\text{laser}}$  and, from the plots, we determined the optical transition energies ( $E_i$ ) for 49 types of nanotubes, being 21 metallic and 28 semiconducting. By comparing our experimental results with theoretical models, we were able to identify families of nanotubes where  $2n+m = \text{constant}$  and, from the family identification, the structural determination of the  $(n, m)$  indices for these 49 nanotubes was made. The results obtained for the semiconducting nanotubes are in agreement with those previously obtained by photoluminescence. However, we could also determine the optical transitions for metallic nanotubes, that are not observed by photoluminescence, and we only observed the optical transitions associated with the lower energy component of the van Hove singularities of metallic nanotubes. A downshift in the optical transition energies is observed for nanotubes in bundles when compared to nanotubes in aqueous solution. Moreover, a strong thermal effect was observed on the optical transitions of nanotubes in bundles due to the heating of the sample by the incident laser. We also used the resonant Raman scattering to study the dispersion of the intermediate frequency modes ( $600 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ ) of carbon nanotubes. Several low intensity peaks are observed in this spectral region and, we could describe these modes as due to a second order Raman process, involving a combination of optic and acoustic phonons in the unfolded 2D graphite Brillouin zone. Furthermore, we conclude that a high

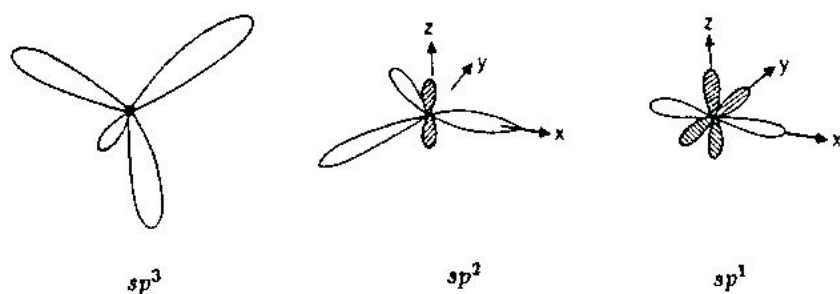
selective Raman process occurs for these modes, such that only nanotubes with low chiral angle contribute to the spectra of the intermediate frequency modes (IFMs). We showed that this step-like dispersive behavior of the IFMs is observed for both semiconducting and metallic nanotubes. Finally, we have also studied the resonance behavior of a Raman band observed at  $\sim 1850 \text{ cm}^{-1}$  in double-wall carbon nanotubes samples annealed at high temperatures. The resonance Raman spectra of this band, taken with many different laser excitation energies, allowed us to observe a strong resonance effect and that the intensity of this band exhibit a maximum at 2.20 eV. By comparing the experimental results with theoretical calculations for the Raman frequencies and the electronic gaps of linear carbon chains, we conclude that this band is associated with vibrations of short carbon chains with an odd number of atoms.

# Capítulo 1

## Introdução

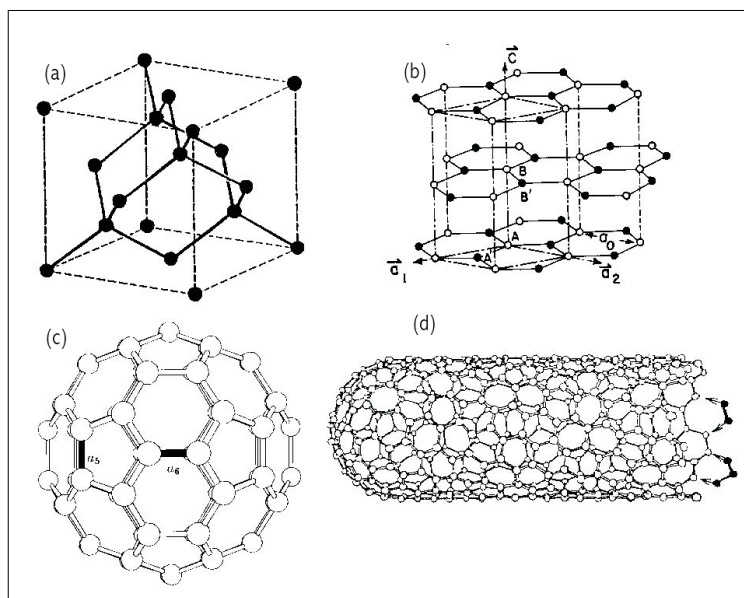
O carbono é um dos elementos químicos mais importantes da natureza e o que forma o maior número de estruturas distintas e complexas. Quando consideramos apenas ligações de carbono com outros átomos de carbono, o diamante e o grafite são suas formas mais bem conhecidas. O átomo de carbono possui quatro elétrons na camada  $n = 2$  que podem se organizar de maneiras diferentes para formar ligações covalentes dando origem assim às três hibridizações diferentes,  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ , representadas esquematicamente na Figura 1.1. Estas diferentes hibridizações são responsáveis pelas diferentes estruturas formadas de carbono. O diamante é um exemplo de hibridização  $sp^3$ , onde cada átomo de carbono forma quatro fortes ligações covalentes  $\sigma$ , e é rodeado por quatro vizinhos mais próximos ocupando os vértices de um tetraedro, o que dá ao diamante uma estrutura cúbica (Figura 1.2(a)) [1]. Esta estrutura faz com que o diamante seja o material mais duro da natureza, devido às fortes ligações  $\sigma$ , e que seja um isolante elétrico. No grafite a hibridização é  $sp^2$ , na qual o átomo de carbono forma três fortes ligações covalentes  $\sigma$  no plano e uma ligação fraca  $\pi$  originada dos orbitais  $p$  perpendiculares ao plano. Isso faz com que o grafite possua uma estrutura de camadas, com cada camada sendo uma estrutura do tipo colméia de abelha, com uma distância de 1,42 Å entre os átomos de carbono mais próximos e uma separação de 3,35 Å entre as camadas. A estrutura do grafite é mostrada na Figura 1.2(b) [1]. O grafite é extremamente rígido no plano (alta constante elástica) mas as camadas são facilmente separadas pois são mantidas apenas por forças de van der Waals. Diferentemente do diamante, o grafite é um semi-metal devido à presença dos elétrons  $\pi$ , como será mostrado no capítulo 2.

Durante muito tempo estas eram as únicas estruturas de carbono conhecidas, até



**Figura 1.1:** Representação esquemática das hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$  do átomo de carbono.

que em 1985 foi feita a primeira observação experimental da molécula de fullereno  $C_{60}$  [2] que possui uma estrutura fechada semelhante à de uma bola de futebol, como pode ser visto na Figura 1.2(c). A molécula de  $C_{60}$  é formada por 12 pentágonos e 20 hexágonos, e pertence ao grupo de simetria do icosaedro ( $I_h$ ). Estas estruturas foram os precursores dos nanotubos de carbono, que podem ser definidos como sendo um fullereno alongado em uma direção axial ou como um plano de grafite enrolado e fechado nas extremidades por hemisférios de fullerenos (Figura 1.2(d)).



**Figura 1.2:** Estruturas de diferentes materiais de carbono: (a) diamante, (b) grafite, (c) fullereno e (d) nanotubo.

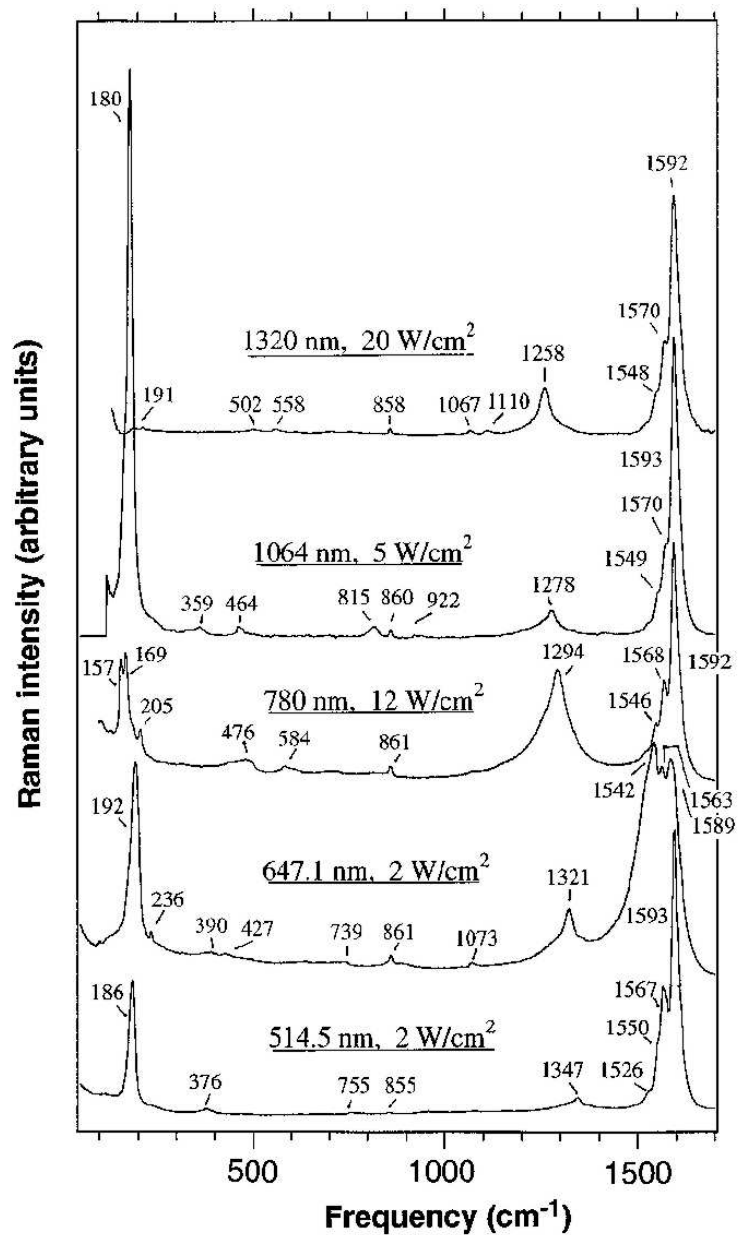


Os nanotubos de carbono foram observados em 1991 [3] na forma de nanotubos de paredes múltiplas (*Multi-wall nanotubes* – MWNT). Posteriormente, em 1993, foi feita a observação experimental dos nanotubos de parede única (*Single-Wall nanotubes* – SWNT) [4]. Desde então os nanotubos vêm sendo estudados com grande interesse científico e tecnológico, uma vez que, devido à suas propriedades físicas fortemente relacionadas a sua estrutura unidimensional, este material possui um grande potencial para aplicações em nanotecnologia, como, por exemplo, fabricação de diodos [5] e transistores [6, 7, 8], armazenamento de gases [9] e podem ser misturados a polímeros ou cerâmicas para aumentar a resistência mecânica [10].

Este trabalho dedica-se ao estudo experimental de propriedades ópticas, eletrônicas e vibracionais de nanotubos de carbono, utilizando a técnica de espalhamento Raman ressonante, que tem se mostrado muito eficiente tanto na caracterização de amostras como na determinação de propriedades estruturais e da estrutura eletrônica. O grande potencial da técnica de espectroscopia Raman no estudo de nanotubos, foi demonstrado em 1997 [11], quando foi observado que o espectro dos nanotubos é fortemente afetado pela mudança na energia de excitação (Figura 1.3) mostrando que um forte efeito Raman ressonante está presente. Desde então, esta técnica vem sendo muito usada no estudo das propriedades físicas dos nanotubos de carbono.

No capítulo 2, apresentaremos aspectos teóricos relacionados aos nanotubos que serão importantes no entendimento dos resultados experimentais. Descrevemos as propriedades estruturais, assim como suas estruturas eletrônicas e de fônons. No capítulo 3 descreveremos a técnica de espalhamento Raman ressonante e será feita uma revisão bibliográfica de alguns trabalhos importantes sobre este assunto. Os resultados obtidos neste trabalho serão mostrados nos capítulos 4, 5 e 6.

No capítulo 4 apresentaremos os resultados experimentais relacionados à determinação estrutural dos vários nanotubos presentes em diferentes tipos de amostras e à determinação das energias de transições ópticas associadas a cada nanotubo. Os resultados são obtidos através de medidas dos espectros Raman na região entre  $150\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde aos modos de respiração radial, variando continuamente a energia de excitação, permitindo-nos assim obter mapas 2D onde os eixos representam a frequência de vibração e a energia de excitação e a intensidade dos espectros é representada por uma escala de cores. A partir destes mapas obtemos claramente as energias das transições associadas a cada tipo de nanotubo presente na amostra. Mostraremos ainda como o am-



**Figura 1.3:** Espectros Raman de nanotubos de carbono obtidos com diferentes energias de excitação [11].

biente em que a amostra se encontra, assim como efeitos térmicos, influenciam as energias de transições ópticas.

No capítulo 5 são estudados os modos de baixa intensidade que aparecem no espectro Raman na região de 600–1100  $\text{cm}^{-1}$ , como pode ser visto na Figura 1.3. Estes modos, que

chamamos de modos de frequência intermediária, estão associados à combinação de dois fônons. A origem destes modos é explicada e seu comportamento ressonante em amostras com diferentes distribuições de diâmetros é estabelecido.

No Capítulo 6 mostraremos o estudo de cadeias lineares de carbono que são formadas quando amostras de nanotubos de parede dupla sofrem tratamento térmico em altas temperaturas. Um modo vibracional associado a estas cadeias é observado no espectro Raman, e medidas do espectro obtido variando continuamente a energia de excitação mostram que um forte efeito ressonante é observado para este modo para energia de 2,20 eV. A comparação dos resultados experimentais com cálculos teóricos das frequências dos modos Raman e dos *gaps* eletrônicos de cadeias lineares de átomos sugere que o modo Raman em  $1850\text{ cm}^{-1}$  esteja associado a cadeias de carbono com um número ímpar de átomos, conectando nanotubos adjacentes ou conectadas à parede de um mesmo tubo.

# Capítulo 2

## Estrutura dos Nanotubos de Carbono

Descrevemos neste capítulo os aspectos teóricos básicos para o estudo de nanotubos de carbono. Mostramos como a estrutura uni-dimensional dos nanotubos afeta sua estrutura eletrônica e de fônons e, conseqüentemente, suas propriedades ópticas. A teoria discutida neste capítulo será fundamental na interpretação dos resultados experimentais apresentados ao longo deste trabalho.

### 2.1 Célula unitária e zona de Brillouin

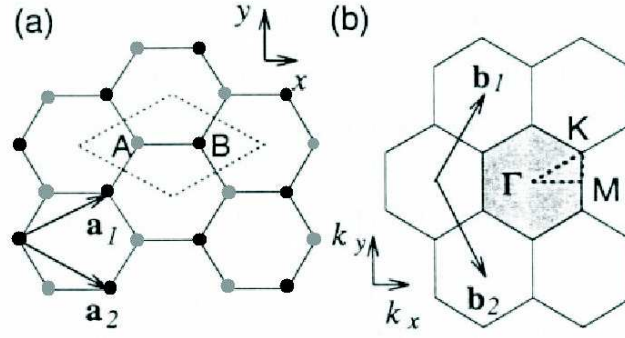
Um nanotubo de carbono de parede simples pode ser representado por uma camada de grafite enrolada na forma de um cilindro de diâmetro nanométrico, com comprimento da ordem de alguns micrômetros e fechado nas extremidades por hemisférios de fullerenos [12]. Assim, para entender a estrutura dos nanotubos de carbono, vamos antes definir a célula unitária e a zona de Brillouin do grafite como mostrado na Figura 2.1. A célula unitária do grafite bi-dimensional (2D) contém dois átomos de carbono, identificados na Figura 2.1 por A e B.<sup>1</sup> Ela é definida pelos vetores unitários da rede no espaço real  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ , que podem ser escritos em coordenadas cartesianas como:

$$\mathbf{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right), \quad \mathbf{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2} \right), \quad (2.1)$$

---

<sup>1</sup>O cristal de grafite tri-dimensional (3D) possui quatro átomos na sua célula unitária, mas a célula unitária da folha de grafite 2D possui dois átomos.

onde  $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a_{C-C}\sqrt{3}$ , sendo que  $a_{C-C}$  é a distância entre dois átomos de carbono mais próximos no grafite, com valor de 1,42 Å.



**Figura 2.1:** (a) Célula unitária e a (b) zona de Brillouin do grafite bi-dimensional, definidas pelo losango pontilhado e pelo hexágono sombreado, respectivamente.

Os vetores correspondentes  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  da rede recíproca do grafite são obtidos fazendo  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , e são escritos em coordenadas cartesianas como

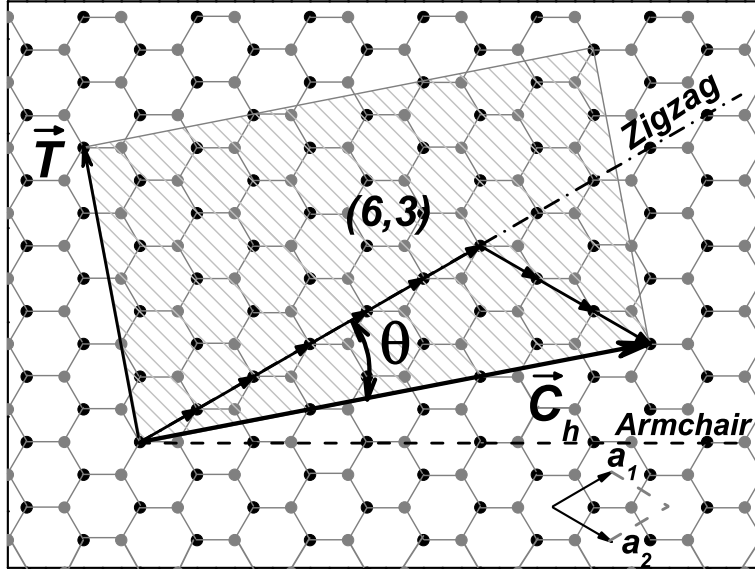
$$\mathbf{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \mathbf{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a} \right). \quad (2.2)$$

A primeira zona de Brillouin do grafite bi-dimensional é definida pelo hexágono sombreado na Figura 2.1(b), onde são mostrados três pontos de alta simetria do espaço recíproco do grafite, ou seja, os pontos  $\Gamma$ ,  $K$  e  $M$  localizados no centro, no vértice e no centro da aresta do hexágono, respectivamente.

Para se definir a célula unitária de um nanotubo de carbono, é usado um vetor na direção em que a folha de grafite deve ser enrolada para formar o nanotubo, como mostrado na Figura 2.2. Este vetor é chamado **vetor quiral**, e é definido como

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m), \quad (2.3)$$

onde  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são os vetores base no espaço real da rede hexagonal bi-dimensional do grafite, definidos na equação 2.1, e  $n$  e  $m$  são números inteiros. Assim, o nanotubo será definido pelo par de índices  $(n, m)$ . A Figura 2.2 mostra a célula unitária de um nanotubo cujo vetor quiral é  $\mathbf{C}_h = 6\mathbf{a}_1 + 3\mathbf{a}_2$ , e este nanotubo é assim descrito pelo par de índices  $(6, 3)$ .



**Figura 2.2:** Célula unitária de um nanotubo de carbono (6,3), definida pelo retângulo hachurado. Os pontos em preto e em cinza na figura representam os átomos A e B, localizados em sítios cristalográficos distintos.

Além do vetor quiral, é ainda necessário um outro vetor para se definir a célula unitária de um nanotubo de carbono. Este vetor é o **vetor de translação (T)** mostrado na Figura 2.2. Ele é paralelo ao eixo do nanotubo e perpendicular ao vetor quiral, unindo o átomo de origem até o primeiro átomo cristalograficamente idêntico a ele. O vetor de translação pode ser escrito em termos de  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  como

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 . \quad (2.4)$$

Usando  $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{T} = 0$ , e o fato de que  $t_1$  e  $t_2$  não tenham divisores comuns, exceto a unidade, obtemos expressões para  $t_1$  e  $t_2$  dadas por

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R} \quad \text{e} \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} , \quad (2.5)$$

onde  $d_R$  é o máximo divisor comum de  $(2m+n)$  e  $(2n+m)$ . A célula unitária do nanotubo é definida então como sendo o retângulo hachurado na Figura 2.2, definido pelos vetores  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{C}_h$ . O número de hexágonos na célula unitária do nanotubo é obtido dividindo-se a

área da célula unitária do nanotubo pela área de um hexágono, e é dado por

$$N = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R} \quad (2.6)$$

A célula unitária do nanotubo deve ter então  $2N$  átomos de carbono, pois cada hexágono do grafite bi-dimensional possui 2 átomos de carbono.

Os nanotubos podem ser classificados em três tipos que se diferenciam pela direção na qual a folha de grafite é enrolada para formar o nanotubo, ou seja, pelos índices  $(n, m)$ . No caso de  $n = m \neq 0$ , o nanotubo é chamado *armchair*, e o vetor quiral se encontra na direção da linha tracejada na Figura 2.2; quando  $m = 0$  e  $n \neq 0$ , o nanotubo é denominado *zigzag* e a direção do vetor quiral é mostrada pela linha tracejada e pontilhada na Figura 2.2. No caso geral, quando  $n \neq m \neq 0$ , o nanotubo é chamado *quiral* e se caracteriza por possuir uma simetria helicoidal  $\{C_n|\tau\}$ , definida por uma rotação  $C_n$  seguida de uma translação  $\tau$ .

Um nanotubo de carbono pode ser também caracterizado por outro par de parâmetros, que são o diâmetro  $d_t$  e o ângulo entre o vetor  $\mathbf{C}_h$  e a direção  $\mathbf{a}_1$ , o chamado ângulo quiral  $\theta$ . Como o vetor quiral define a circunferência na qual a folha de grafite é enrolada, o diâmetro do nanotubo pode ser obtido a partir do vetor quiral por

$$d_t = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} = \frac{a_{C-C}\sqrt{3}}{\pi}(m^2 + n^2 + mn)^{1/2}. \quad (2.7)$$

O ângulo quiral pode ser obtido em função de  $(n, m)$  pela expressão

$$\tan \theta = \frac{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{C}_h|}{|\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{C}_h|} = \frac{\sqrt{3}m}{m + 2n} \Rightarrow \theta = \tan^{-1}[\sqrt{3}m/(m + 2n)]. \quad (2.8)$$

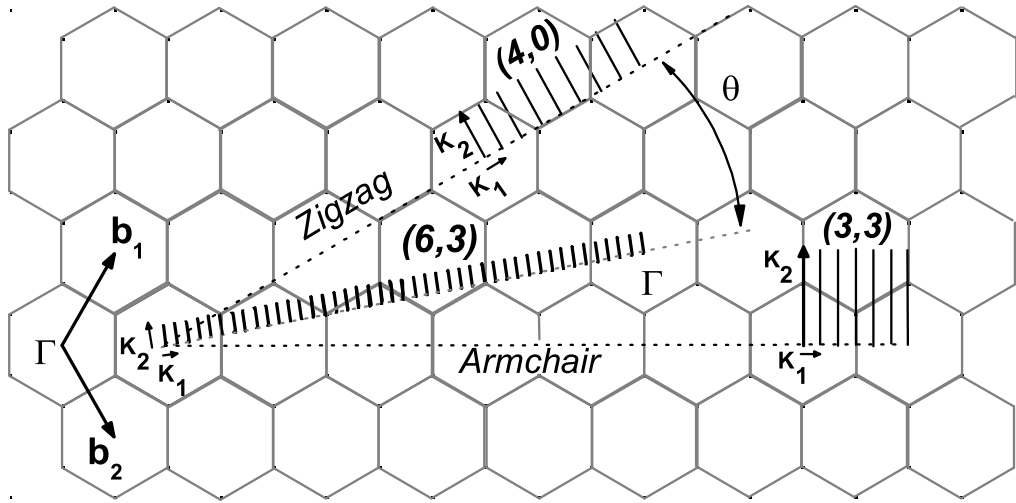
Devido à simetria hexagonal da rede, os possíveis valores para o ângulo quiral  $\theta$  estão contidos no intervalo  $0^\circ \leq \theta < 60^\circ$ . Os três tipos de nanotubos podem ser definidos também pelo ângulo quiral. Em particular, nanotubos *armchair* correspondem a  $\theta = 30^\circ$  e nanotubos *zigzag* correspondem a  $\theta = 0^\circ$ . Para os outros valores de  $\theta$  os nanotubos são *quirais*, sendo que os intervalos  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  e  $30^\circ < \theta < 60^\circ$  contém nanotubos com helicidades opostas. A helicidade é definida como a direção da rotação  $C_n$  quando o nanotubo é visto ao longo do eixo. Assim, ângulos quirais  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  correspondem a helicidade para a esquerda (levógiros) e  $30^\circ < \theta < 60^\circ$  correspondem a nanotubos com helicidade para a direita (dextrógiros). Considerando que, com excessão da helicidade, não há distinção entre nanotubos  $(n, m)$  e  $(m, n)$ , e que as propriedades eletrônicas e

vibracionais não dependem da helicidade, podemos limitar o ângulo quiral ao intervalo  $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ .

Podemos obter os vetores base que formam a rede recíproca dos nanotubos de carbono e então definir a sua zona de Brillouin. A rede recíproca uni-dimensional do nanotubo pode ser mapeada em duas dimensões, através dos vetores base  $\mathbf{K}_1$  e  $\mathbf{K}_2$ , obtidos da relação  $\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , onde  $\mathbf{R}_i$  são os vetores base da rede direta ( $\mathbf{C}_h$  e  $\mathbf{T}$  para  $i = 1$  e  $2$  respectivamente) e  $\mathbf{K}_j$  são os vetores base da rede recíproca. Os vetores  $\mathbf{K}_1$  e  $\mathbf{K}_2$  podem então ser escritos como

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\mathbf{b}_1 + t_1\mathbf{b}_2) \quad \text{e} \quad \mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}(m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2), \quad (2.9)$$

onde  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  são os vetores base da rede recíproca do grafite 2D. A Figura 2.3 mostra a rede recíproca de um nanotubo (6,3) cuja célula unitária foi mostrada anteriormente na Figura 2.2. A partir da relação  $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 = \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 = 2\pi$  obtemos os módulos dos vetores



**Figura 2.3:** Espaço recíproco para o nanotubo (6,3) mostrando os vetores  $\mathbf{K}_1$  e  $\mathbf{K}_2$  e as linhas de corte que formam a zona de Brillouin. As linhas pontilhadas representam as direções do vetor  $\mathbf{K}_1$  para os nanotubos armchair e zigzag. Os vetores  $\mathbf{K}_1$  e  $\mathbf{K}_2$  e as linhas de corte para um nanotubo armchair (3,3) e um zigzag (4,0) são mostradas também.



$\mathbf{K}_1$  e  $\mathbf{K}_2$ , ou seja:

$$|\mathbf{K}_1| = 2/d_t \quad \text{e} \quad |\mathbf{K}_2| = 2\pi/|\vec{T}|. \quad (2.10)$$

Devido à condição de contorno  $\Psi(0) = \Psi(C_h)$ , para as funções de onda (de elétrons ou fônons) ao longo da circunferência, e à dimensão nanométrica da circunferência do tubo, observa-se a quantização do vetor de onda  $\vec{k}$  na direção circunferencial  $\mathbf{K}_1$ . Devido à quantização do vetor de onda, os valores permitidos de  $\vec{k}$  na zona de Brillouin formam linhas discretas, que chamamos de linhas de corte, como mostra a Fig. 2.3. A quantização do vetor de onda é uma característica de sistemas de baixa dimensionalidade. Esta propriedade quântica é bem evidenciada nos nanotubos de diâmetro pequeno, como veremos a seguir. A equação 2.10 mostra que a separação entre as linhas de corte ( $|\mathbf{K}_1|$ ) aumenta com a diminuição do diâmetro do nanotubo. Para nanotubos de diâmetros muito grandes, a separação entre os vetores de onda fica muito pequena, praticamente desaparecendo o efeito de quantização da zona de Brillouin. Para nanotubos infinitamente longos ( $L \gg d_t$ ) os vetores de onda na direção  $\mathbf{K}_2$  assumem valores contínuos. Porém, em nanotubos de comprimento pequeno, é esperado que na direção  $\mathbf{K}_2$  os vetores de onda também sejam quantizados [13].

## 2.2 Estrutura Eletrônica

Como vimos anteriormente, o pequeno diâmetro dos nanotubos cria condições de contorno periódicas que levam à quantização dos vetores de onda na direção circunferencial, dando origem à relação  $n\lambda = \pi d_t$  onde  $\lambda = 2\pi/k$ . A quantização dos vetores de onda se reflete na estrutura eletrônica e de fônons dos nanotubos, que podem ser obtidas em primeira aproximação aplicando a discretização da zona de Brillouin às dispersões de elétrons e de fônons do grafite 2D. Vamos então começar discutindo a estrutura eletrônica do grafite, e a partir dela, obter um modelo simples para a estrutura eletrônica dos nanotubos.

### 2.2.1 Modelo de elétrons fortemente ligados (*Tight binding model*)

O modelo *tight binding* (TB) aplicado aos elétrons  $\pi$  do grafite, embora seja muito simples, fornece as informações básicas importantes para o entendimento da estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono. Vamos descrever o cálculo considerando apenas interações entre os primeiros vizinhos dos dois átomos da célula unitária do grafite 2D, e

ignorando, por enquanto, as interações dos elétrons  $\sigma - \pi$ , que se torna importante em nanotubos de diâmetro menor que 1 nm.

No modelo TB, as funções de onda para os elétrons que satisfazem ao teorema de Bloch são escritas na forma

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (j = A, B), \quad (2.11)$$

onde  $\vec{R}$  é o vetor que define a posição do átomo na rede 2D e  $\varphi_j(\vec{r} - \vec{R})$  representa a autofunção atômica no sítio  $j$ . A autofunção dos elétrons  $\pi$  do grafite pode ser descrita como uma combinação linear das autofunções de Bloch  $\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$

$$\Psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'=1}^2 C_{j,j'} \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}). \quad (2.12)$$

Os autovalores em função de  $\vec{k}$  são dados por

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_j | H | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle} = \frac{\sum_{j,j'} C_{ij}^* C_{ij'} H_{j,j'}(\vec{k})}{\sum_{j,j'} C_{ij}^* C_{ij'} S_{j,j'}(\vec{k})} \quad (2.13)$$

onde

$$H_{j,j'}(\vec{k}) = \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle \quad \text{e} \quad S_{j,j'} = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle. \quad (2.14)$$

Podemos obter as relações de dispersão de energia para o grafite 2D resolvendo o problema de autovalor para um Hamiltoniano  $2 \times 2$ , ou seja, fazendo  $\det(H - ES) = 0$ . Para isso, devemos encontrar os valores para os elementos de matriz dos operadores  $H$  e  $S$ . Para os elementos na diagonal temos

$$H_{AA} = \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle = H_{BB} = \langle \Phi_B | H | \Phi_B \rangle = \epsilon_{2p}, \quad (2.15)$$

onde  $\epsilon_{2p}$  é uma constante que mede a energia de ligação dos elétrons no nível  $2p$ . Para os elementos fora da diagonal, vamos considerar apenas a interação de cada átomo com os três vizinhos mais próximos, descritos pelos vetores  $\vec{R}_1$ ,  $\vec{R}_2$  e  $\vec{R}_3$ , ou seja:

$$H_{AB} = \gamma_0 (e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_3}) = \gamma_0 f(\vec{k}) \quad (2.16)$$

onde  $\gamma_0 = \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle$  é a integral de transferência, que é um parâmetro do modelo que deve ser ajustado com base em resultados experimentais ou cálculos de primeiros princípios. A função  $f(\vec{k})$  pode ser obtida em termos de  $k_x$  e  $k_y$ , e é dada por:

$$f(\vec{k}) = \exp\left(\frac{ik_x a}{\sqrt{3}}\right) + 2 \exp\left(\frac{-ik_x a}{2\sqrt{3}}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \quad (2.17)$$

Como o Hamiltoniano é um operador hermitiano, podemos escrever  $H_{AB} = H_{BA}^*$ . Assim, as formas explícitas para  $H$  e  $S$  são:

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & \gamma_0 f(k) \\ \gamma_0 f(k)^* & \epsilon_{2p} \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k)^* & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.18)$$

onde  $s = \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle$  é a integral de sobreposição, outro parâmetro de ajuste do modelo TB.

Resolvendo a equação secular obtemos os autovalores  $E(\vec{k})$

$$E_{g2D}(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\vec{k})}{1 \pm s\omega(\vec{k})}, \quad (2.19)$$

onde a função  $\omega(\vec{k})$  é dada por

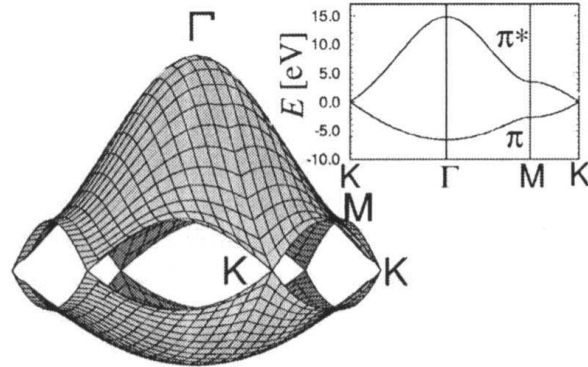
$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{|f(\vec{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (2.20)$$

Esse resultado é mostrado na Figura 2.4 que representa a dispersão 2D dos elétrons  $\pi$  (+ na Eq. 2.19) e  $\pi^*$  (- na Eq. 2.19) na primeira zona de Brillouin do grafite, onde foram usados  $\gamma_0 = 3,03eV$  e  $s = 0,129$ . O eixo vertical mostra a energia, e o plano horizontal o espaço de Brillouin  $(k_x, k_y)$ . A Figura 2.4 mostra que as bandas de valência ( $\pi$ ) e de condução ( $\pi^*$ ) se tocam nos pontos K (vértices dos hexágonos) da zona de Brillouin, onde está o nível de Fermi. Isso mostra que, no grafite, apenas os elétrons próximos ao ponto K podem participar do mecanismo de condução elétrica.

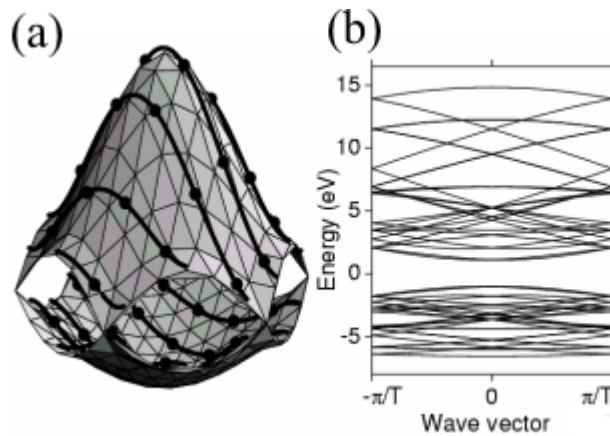
Em primeira aproximação, a estrutura eletrônica do nanotubo pode ser obtida diretamente da estrutura eletrônica do grafite 2D, considerando a discretização dos vetores de onda do nanotubo. A dispersão de elétrons para o nanotubo pode ser obtida aplicando as linhas de corte que formam a zona de Brillouin do nanotubo na estrutura eletrônica do grafite, como mostrado na Figura 2.3, e levando cada corte à primeira zona de Brillouin. como mostrado na Figura 2.5(a). Assim, podemos escrever a dispersão de elétrons (estrutura de bandas) para o nanotubo como

$$E_i^{NT}(k) = E_{g2D} \left[ k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + i\mathbf{K}_1 \right] \quad (2.21)$$

onde  $i = 0, 1, \dots, N - 1$  e  $\pi/T < k < \pi/T$ . A dispersão uni-dimensional de elétrons assim obtida para um nanotubo (4,2) é mostrada na Figura 2.5(b) [13]. Observa-se um *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução, mostrando que o nanotubo (4,2) é um semicondutor.



**Figura 2.4:** Relações de dispersão de energia para o grafite bi-dimensional em toda a região da primeira zona de Brillouin [14]. Em detalhe, a dispersão ao longo das linhas de alta simetria.



**Figura 2.5:** (a) Relações de dispersão de energia para o grafite bi-dimensional em toda a região da primeira zona de Brillouin. As linhas que cortam a figura representam as linhas de corte que definem a zona de Brillouin do nanotubo (4,2) transladadas para dentro da primeira zona de Brillouin do grafite. Os pontos indicam valores de  $k$  onde a união de linhas de corte ocorre. (b) Dispersão de energia para um nanotubo (4,2) obtida aplicando-se as linhas de corte na dispersão de elétrons do grafite [13].

Como é mostrado na Fig. 2.3, a zona de Brillouin do nanotubo é formada por linhas discretas que representam os vetores de onda permitidos. Quando um destes vetores de onda passa pelo vértice de um hexágono, ou seja, pelo ponto K da rede recíproca do grafite, o nanotubo é metálico (condutor), uma vez que as bandas de valência e de

condução do grafite se tocam nesse ponto. Caso contrário, ou seja, quando não há linhas de corte passando pelo ponto K, o nanotubo é semicondutor. Geometricamente, é possível mostrar que 2/3 dos nanotubos são semicondutores e 1/3 são metálicos [12] e a condição para um nanotubo ser metálico é dada por:

$$2n + m = 3p \quad \text{ou, equivalentemente} \quad n - m = 3p, \quad (2.22)$$

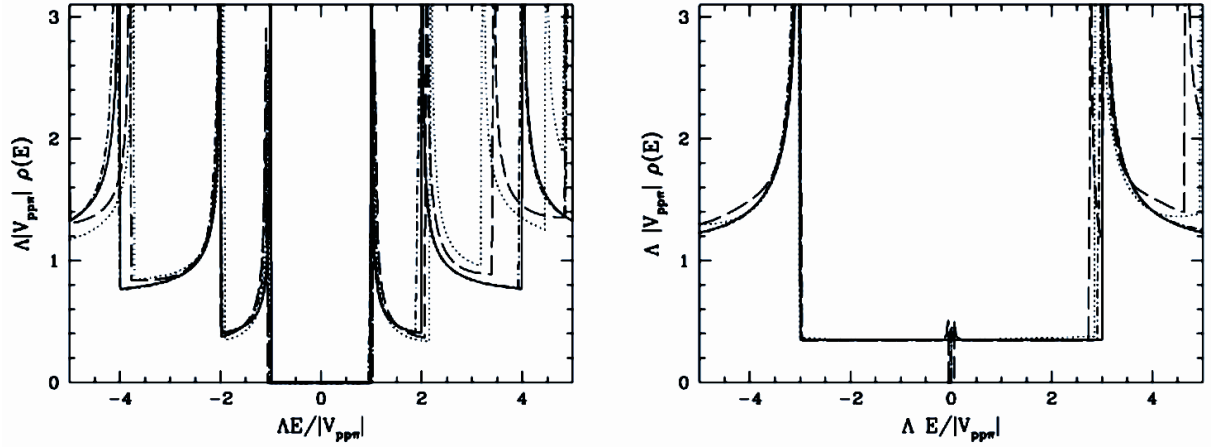
onde  $p$  é um número inteiro. Estas relações mostram que todos os nanotubos *armchair*  $(n, n)$  são metálicos e que os *zigzag*  $(n, 0)$  serão metálicos sempre que  $n$  for múltiplo de 3. Este resultado, entretanto, só é exato para nanotubos de diâmetro grande. Para nanotubos de diâmetros pequenos ( $d_t < 1,2$  nm), efeitos de curvatura geram modificações nesta estrutura. Assim, rigorosamente apenas os nanotubos *armchair*  $(n, n)$  são metálicos. Por exemplo, nanotubos do tipo  $(3p, 0)$  são de fato semicondutores, com um *gap* de energia da ordem de 10–100 meV, variando com  $1/d_t^2$  [15]. Assim, o que chamamos aqui de nanotubos metálicos são de fato semi-metálicos com um pequeno *gap* que varia  $1/d_t^2$ . Quando a condição das equações 2.22 não é satisfeita, o nanotubo é necessariamente semicondutor. Para os nanotubos semicondutores, definimos duas classes diferentes  $S1$  e  $S2$  para  $[(2n + m) \bmod 3] = 1$  ou 2, respectivamente.

## 2.2.2 Densidade de estados eletrônicos

Uma propriedade muito importante no estudo experimental e aplicações das propriedades eletrônicas dos nanotubos é a densidade de estados eletrônicos que corresponde ao número de estados eletrônicos em um dado intervalo de energia, por unidade de comprimento. Um nanotubo de carbono apresenta uma densidade de estados eletrônicos formada por singularidades, chamadas *singularidades de van Hove*, que, em sistemas unidimensionais, são picos de alta densidade de estados eletrônicos. [12, 16]. A densidade de estados eletrônicos para um nanotubo é calculada pela expressão [17]

$$n(E) = \frac{T}{2\pi N} \sum_i^N \int dk \delta(k - k_i) \left| \frac{\partial E^\pm(k)}{\partial k} \right|, \quad (2.23)$$

onde a somatória é tomada para as  $N$  bandas de valência ( $-$ ) e de condução ( $+$ ). Na Figura 2.6 (a) e (b) são mostradas as densidades de estados eletrônicos para nanotubos semicondutores e metálicos, respectivamente, onde vemos a presença das singularidades de van Hove [17].



**Figura 2.6:** Densidade de estados eletrônicos uni-dimensional por célula unitária para nanotubos semicondutores (a) e metálicos (b) [17].

As curvas de densidade de estados eletrônicos mostram que os nanotubos metálicos têm uma densidade de estados constante no nível de Fermi, uma vez que a dispersão de energia próxima ao nível de Fermi é linear. Para nanotubos semicondutores, a densidade de estados é zero no nível de Fermi, e existe um *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução, que corresponde à energia de transição  $E_1^S$  entre as primeiras singularidades de van Hove.<sup>2</sup> Como já vimos, a separação entre os vetores de onda na zona de Brillouin do nanotubo diminui com o aumento do diâmetro do nanotubo e, conseqüentemente, a separação entre as singularidades também diminui.

Uma evidência direta da existência de singularidades de van Hove na densidade de estados eletrônicos dos nanotubos é obtida através de experimentos de espectroscopia de varredura de tunelamento (STS), que consiste em medir a corrente de tunelamento entre a ponta do microscópio de varredura e a amostra em função da diferença de potencial entre a ponta e a amostra. Quando a densidade de estados eletrônicos no material é constante, a corrente de tunelamento apresenta uma dependência linear com a diferença de potencial entre a sonda e a amostra. Por outro lado, quando uma energia com alta densidade de estados é atingida, observa-se um salto na corrente de tunelamento para um valor mais alto. Assim, a densidade de estados eletrônicos deve ser proporcional à derivada da corrente de tunelamento em relação à diferença de potencial ( $dI/dV$ ) medida

<sup>2</sup>Usaremos em todo o texto a notação  $E_i$  para nos referir às transições entre a  $i$ -ésima singularidade de van Hove na banda de valência para a  $i$ -ésima singularidade na banda de condução. Os sobrescritos S ou M referem-se a transições para nanotubos semicondutores ou metálicos, respectivamente.

no experimento de STS [18, 19].

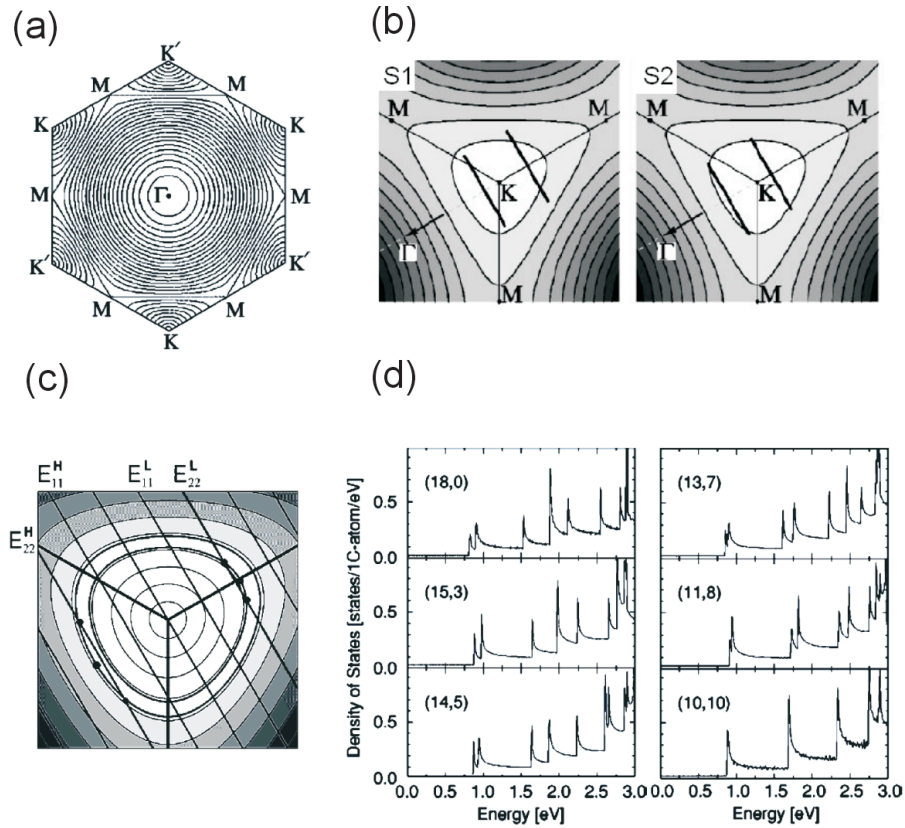
Na aproximação *tight-binding* de primeiros vizinhos, as energias de transição óptica ( $E_i$ ) entre as singularidades de van Hove nas bandas de valência e de condução de ordem  $i$  podem ser calculadas, desprezando a dependência com o ângulo quiral, pela expressão

$$E_i(d_t) = 2Na_{C-C}\gamma_0/d_t, \quad (2.24)$$

onde  $N = 1, 2, 3, 4, \dots$  para as energias de transição mais baixas que são, respectivamente,  $E_1^S$  e  $E_2^S$  para semicondutores,  $E_1^M$  para metálicos,  $E_3^S$  para semicondutores e assim por diante.

Na aproximação proposta na equação 2.24, os contornos de equi-energia em torno do ponto K da zona de Brillouin do grafite 2D são circulares. Essa aproximação é boa para pequenos valores de  $\vec{k}$  (próximos ao ponto K), o que corresponde nanotubos com diâmetros grandes (eq. 2.10). Entretanto, à medida que nos afastamos do ponto K, os contornos de equi-energia tendem a se transformar em um triângulo que conecta os três pontos M vizinhos do ponto K. Este efeito, conhecido como efeito de distorção trigonal, pode ser visto claramente na Figura 2.7(a) que mostra as curvas de equi-energia na primeira zona de Brillouin do grafite [20]. O efeito de distorção trigonal faz com que  $E_i$  dependa de  $\theta$ , e assim os seus valores sofrem desvios em relação às curvas  $E_i \propto 1/d_t$  obtidas pela equação 2.24. Nos nanotubos semicondutores, este desvio acontece em sentidos opostos para nanotubos do tipo S1 e S2 e são maiores quanto menor for o ângulo quiral. As curvas de equi-energia em torno do ponto K e as linhas de corte são mostradas na Figura 2.7(b) para um nanotubo S1 e um S2. Para os nanotubos S1,  $E_1^S$  desloca-se para energia mais alta e  $E_2^S$  desloca-se para energia mais baixa. No caso dos nanotubos S2 acontece o contrário, ou seja,  $E_1^S$  desloca-se para energia mais baixa e  $E_2^S$  desloca-se para energia mais alta. O mesmo tipo de comportamento ocorre para as transições  $E_3^S$  e  $E_4^S$  embora alternado.

Em nanotubos metálicos, o efeito de distorção trigonal causa um desdobramento das singularidades de van Hove, originado pelas duas linhas de corte vizinhas, à direita e à esquerda do ponto K, como mostra a Figura 2.7(c). Esse desdobramento é dependente da quiralidade, sendo maior quanto menor for o ângulo quiral. Assim, este desdobramento é máximo para nanotubos zigzag e inexistente para nanotubos armchair. Este efeito pode ser visto na Fig. 2.7(d), que mostra a densidade de estados eletrônicos para diferentes nanotubos metálicos com aproximadamente o mesmo diâmetro e ângulos quirais diferentes,



**Figura 2.7:** (a) Contornos de equi-energia para o grafite 2D. Os contornos são circulares próximo do ponto K, mas ao se afastarem do ponto K, tendem aos triângulos conectando os pontos M. (b) Contornos de equi-energia em torno do ponto K mostrando o efeito de distorção trigonal para os nanotubos semicondutores S1 e S2. (c) Contornos de equi-energia em torno do ponto K e as linhas de corte para um nanotubo metálico. (d) Densidade de estados eletrônicos para 6 nanotubos metálicos diferentes, com aproximadamente o mesmo diâmetro e diferentes ângulos quirais variando de  $0^\circ$  a  $30^\circ$  [20].

variando de  $0^\circ$  a  $30^\circ$ .

## 2.3 Propriedades ópticas

### 2.3.1 Energias de transições ópticas em função do diâmetro

Devido à existência de singularidades de van Hove na densidade de estados eletrônicos, é esperada uma alta absorção óptica quando a energia do fóton coincide com uma transição  $E_i$  entre as singularidades nas bandas de valência e de condução de um determinado na-

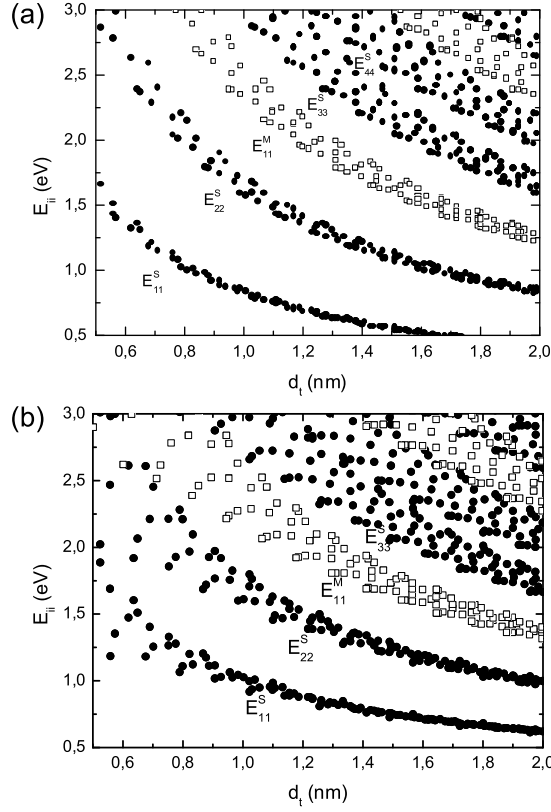


notubo. Essa alta absorção óptica pode ocorrer tanto para nanotubos semicondutores quanto para metálicos.

O gráfico da Fig. 2.8(a) representa as energias das transições ópticas  $E_i$  em função do diâmetro do nanotubo  $d_t$ , calculada para todos os nanotubos usando o modelo *tight-binding* de primeiros vizinhos, descrito anteriormente, e parametrizado por resultados experimentais de absorção óptica e Raman ressonante [21]. Observa-se que há um desvio dos pontos deste gráfico da curva  $E_i \propto 1/d_t$  que corresponde à aproximação proposta na equação 2.24. Esse desvio se deve à dependência de  $E_i$  com  $\theta$ , relacionada ao efeito de distorção trigonal. Este gráfico é muito usado para a interpretação de resultados experimentais associados às propriedades ópticas de nanotubos.

Entretanto, o cálculo *tight-binding* de primeiros vizinhos não descreve com precisão resultados experimentais para nanotubos de diâmetro pequeno ( $d_t < 1,2$  nm) [22, 23]. Os valores de  $E_1^S$  e  $E_2^S$  para 40 nanotubos semicondutores com  $d_t \leq 1,2$  nm foram obtidos por fotoluminescência de excitação e foi observado um desvio significativo dos pontos experimentais em relação às previsões pelo método *tight-binding* de primeiros vizinhos. Para se chegar a um resultado teórico mais próximo do experimental, o modelo *tight-binding* foi estendido para além da aproximação de primeiros vizinhos descrita acima, e considerados efeitos da curvatura da folha de grafite, que levam à re-hibridização de elétrons  $\sigma$  e  $\pi$ . Efeitos de curvatura podem ser incluídos estendendo-se a base para os orbitais atômicos  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ , que formam os orbitais moleculares  $\sigma$  e  $\pi$ . Para diâmetros pequenos ocorre a re-hibridização  $\sigma - \pi$  [24, 25]. O problema de autovalores para uma célula unitária com dois átomos é então resolvido considerando um hamiltoniano  $8 \times 8$ . No *tight-binding* estendido, é incluído na equação 2.11 uma operação de simetria helicoidal (eixo parafuso) que permite considerar um hamiltoniano  $8 \times 8$  mesmo para nanotubos quirais que possuem muitos átomos na célula unitária, o que torna os cálculos muito mais simples [24].

Além disso, quando o resultado experimental é extrapolado para diâmetros grandes, a razão entre  $E_2^S$  e  $E_1^S$  é menor que 2, enquanto é esperado pelo *tight-binding* uma razão  $E_2^S/E_1^S = 2$  para diâmetros grandes. Efeitos de muitos corpos que levam a um desvio positivo na energia de transição devido a interações elétron-elétron, e a um desvio negativo devido à formação de éxcitons, [26, 27] devem também ser considerados na correção. A Figura 2.8(b) mostra o gráfico  $E_i$  vs.  $d_t$  gerado pelo modelo *tight-binding* estendido, considerando as correções descritas acima [25].

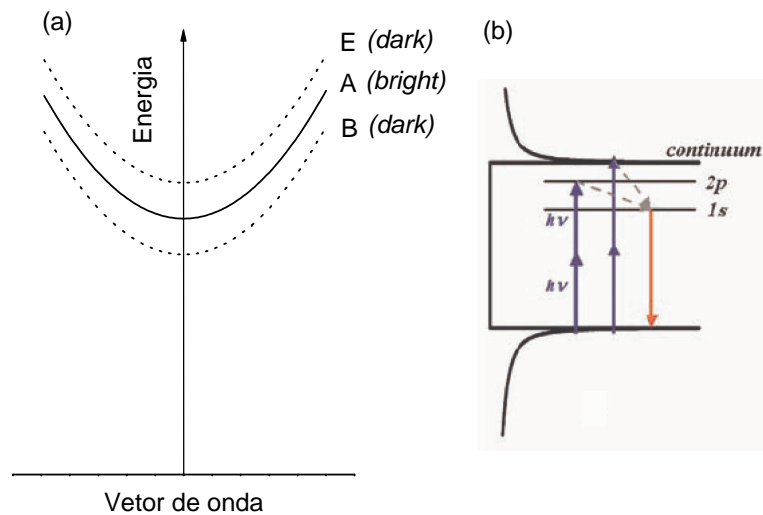


**Figura 2.8:** Cálculo das energias de transição óptica  $E_i$  em função do diâmetro do nanotubo (a) obtido por cálculo de *tight-binding* de primeiros vizinhos ( $\gamma_0 = 2,9 \text{ eV}$ ,  $s = 0$  e  $a_{c-c} = 1,42 \text{ \AA}$ ) [12, 21] e (b) considerando correções de efeitos de curvatura [24, 25] e de muitos corpos [28]. Em ambas as figuras, nanotubos semicondutores e metálicos são indicados por círculos pretos e quadrados brancos respectivamente. Estas transições são válidas para luz polarizada ao longo do eixo do tubo. Transições ópticas para luz polarizada perpendicular ao eixo do tubo podem ser desconsideradas devido ao efeito antena [29].

### 2.3.2 Éxcitons

A maior parte dos trabalhos experimentais relacionados a transições ópticas em nanotubos têm sido analisados em termos de transições ópticas entre singularidades de van Hove nas bandas de valência e de condução dos nanotubos. Entretanto, recentemente

vem sendo muito discutida a observação de éxcitons no espectro óptico de nanotubos de carbono, e que as transições ópticas estariam associadas às criações de éxcitons e transições entre níveis de éxcitons [30, 31, 32, 33, 34]. Quando o fóton incidente é absorvido, levando um elétron para a banda de condução, é deixado um buraco na banda de valência, que se liga ao elétron por atração coulombiana. Este par elétron-buraco ligado constitui o éxciton que, devido à sua energia de ligação, cria níveis de energia discretos no interior do *gap* entre as bandas, como ilustrado na Figura 2.9. Três níveis de éxcitons de simetria *A*, *B* e *E* (duplamente degenerados) são formados. Por regras de seleção, apenas o nível de simetria *A* é excitado opticamente (éxciton *bright*), enquanto que *B* e *E* são éxcitons *dark*.



**Figura 2.9:** (a) Diagrama representando os três níveis de éxciton *A*, *B* e *E* para um nanotubo *zigzag*. (b) Diagrama representando os níveis de éxcitons *1s* e *2p* próximos à singularidade de van Hove em um nanotubo semicondutor.

Devido à estrutura quasi-unidimensional dos nanotubos, efeitos excitônicos tornam-se muito mais fortes nestes do que em semicondutores 3D, fazendo com que as energias de ligação dos éxcitons em nanotubos sejam grandes, correspondendo a uma fração relevante da energia de separação entre as bandas. Para o nanotubo (8,0) foram calculadas energias

de ligação para éxcitons da ordem de 1,0 eV [30]. A Figura 2.9(a) mostra de forma esquemática os níveis de éxciton A, B e E para um semiconductor,  $K = k_e + k_b$  é o momento do centro de massa do éxciton, onde  $e$  e  $b$  representam o elétron e o buraco, respectivamente. Cálculos teóricos mostram a existência de éxcitons mesmo no caso de nanotubos metálicos [30]. Portanto, de acordo, com os resultados teóricos descritos acima, as energias de transições ópticas observadas experimentalmente são bastante diferentes da separação em energia das bandas.

Éxcitons em nanotubos de carbono foram identificados experimentalmente recentemente usando espectroscopia de excitação de dois fótons [34]. Transições de dois fótons obedecem regras de seleção distintas daquelas para processos lineares (um fóton), e assim fornecem resultados complementares sobre a estrutura eletrônica de estados excitados. Para excitação ao longo do eixo do nanotubo, transição por um fóton requer que os estados inicial e final tenham paridades opostas. Ao contrário, uma transição de dois fótons é permitida somente quando os estados inicial e final têm a mesma paridade. Excitações de um fóton produz somente éxcitons de simetria  $s$ , enquanto excitações de dois fótons produz éxcitons de simetria  $p$  (veja Figura 2.9(b)). Foram medidas as energias necessárias para as transições de um fóton e dois fótons em nanotubos semicondutores [34]. A partir da diferença de energia entre estados fundamental e excitado foi obtida de forma indireta a energia de ligação do éxciton, e foi encontrado um valor da ordem de 0,4 eV para a energia de ligação dos nanotubos (7,5), (6,5) e (8,3), que está de acordo com resultados teóricos que calculam as energias de ligação para nanotubos de diferentes diâmetros e mostram que as energias de ligação aumentam com a diminuição no diâmetro [31].

É interessante notar que dezenas de trabalhos sobre propriedades ópticas de nanotubos de carbono vinham sendo até então interpretados com bastante sucesso usando-se modelos simples que ignoravam efeitos de interação elétron-elétron e elétron-buraco (éxcitons). Este fato é surpreendente diante dos valores elevados para a energia de ligação do éxciton em nanotubos. Sua explicação está ligada ao caráter discreto do espectro óptico deste sistema uni-dimensional e ao cancelamento parcial da interação elétron-elétron (que aumenta a energia do *gap*) e elétron-buraco, que criam níveis de energia mais baixa no interior do *gap*. Nas discussões que apresentaremos aqui, quando nos referimos a transições ópticas não especificaremos se as transições são banda-banda ou de níveis excitônicos, uma vez que isto em nada modifica a interpretação dos nossos resultados.

## 2.4 Dispersão de Fônons

Assim como no caso da estrutura eletrônica, as relações de dispersão de fônons em nanotubos de carbono também podem ser obtidas, em primeira aproximação, a partir das relações de dispersão de fônons para o grafite 2D. Estas relações são calculadas resolvendo-se as equações de movimento para os deslocamentos  $\mathbf{u}_i = (x_i, y_i, z_i)$  do átomo  $i$  e considerando os dois átomos na célula unitária do grafite 2D. Neste modelo a equação de movimento então é escrita como:

$$M_i \ddot{\mathbf{u}}_i = \sum_{j=1}^n K^{ij} (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_i) \quad (2.25)$$

onde  $M_i$  é a massa do átomo  $i$  e  $K^{ij}$  representa um elemento do tensor de constantes de força entre os átomos  $i$  e os seus vizinhos mais próximos  $j$ . O somatório é calculado sobre os  $n$  vizinhos mais próximos do átomo  $i$  [12].

Em um sistema periódico, pode ser feita a transformada de Fourier dos deslocamentos  $\mathbf{u}_i$  em termos dos modos normais de vibração  $\mathbf{u}_\mathbf{k}$  no espaço recíproco, obtendo-se então a equação:

$$\mathbf{u}_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_i - \omega t)} \mathbf{u}_\mathbf{k}^i \quad (2.26)$$

onde a soma é sobre todos os  $N$  vetores de onda  $\mathbf{k}'$  na zona de Brillouin,  $\mathbf{R}_i$  é a posição original do átomo  $i$  e  $N$  é o número de células unitárias no cristal ( $N \sim 10^{23}$ ).

Para se determinar os modos normais de vibração assumimos que  $\ddot{\mathbf{u}}_i = -\omega^2 \mathbf{u}_i$  e, substituindo a equação 2.26 em 2.25, obtem-se a equação secular

$$\left( \sum_j K^{(ij)} - M_i \omega^2(k) I \right) \mathbf{u}_\mathbf{k}^i - \sum_j K^{(ij)} e^{ik(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \mathbf{u}_\mathbf{k}^j = 0 \quad (2.27)$$

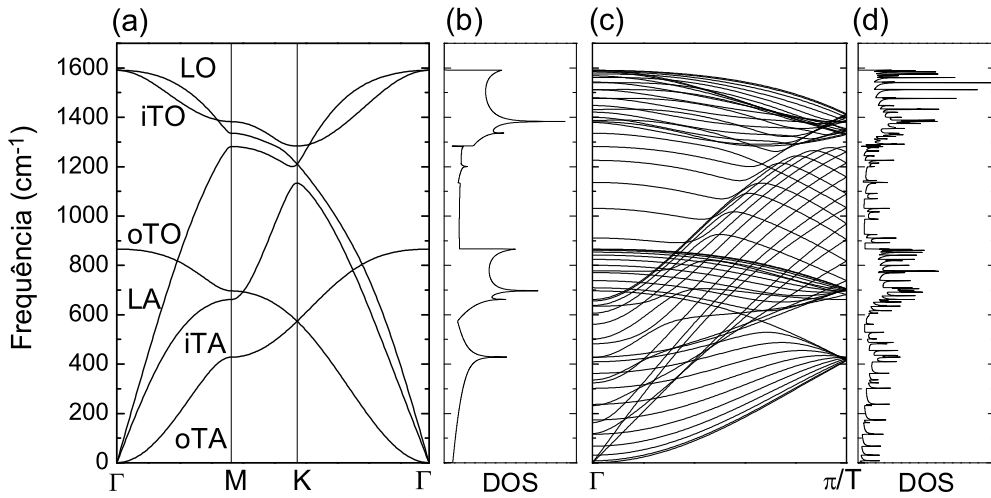
que pode ser escrita como  $D(\mathbf{k}) \mathbf{u}_\mathbf{k} = 0$  onde  $D(\mathbf{k})$  é a matriz dinâmica  $3N \times 3N$ , e é escrita explicitamente como

$$D^{ij}(\mathbf{k}) = \left( \sum_j K^{(ij)} - M_i \omega^2(k) I \right) \delta_{ij} - \sum_j K^{(ij)} e^{ik(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}. \quad (2.28)$$

Os autovalores  $\omega(k)$  e os autovetores  $\mathbf{u}_\mathbf{k}$  são obtidos igualando o determinante de  $D(k)$  a zero.

O cálculo para o grafite 2D é desenvolvido na referência [35], obtendo a matriz dinâmica para os átomos A e B da célula unitária e considerando interações com os quatro vizinhos mais próximos. As constantes de força são obtidas ajustando o modelo aos resultados experimentais de espectroscopia de perda de energia de elétrons [36] e espalhamento inelástico de nêutrons. Assim é obtido o diagrama de dispersão de fônons para o grafite 2D, mostrado na Fig. 2.10(a).

Como uma folha de grafite possui dois átomos na célula unitária, o diagrama de dispersão apresenta seis curvas de dispersão de fônons. As três curvas de dispersão que têm frequências nulas no ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin (oTA, iTA e LA) são os ramos de fônons acústicos e as outras três (oTO, iTO e LO) correspondem aos ramos de fônons ópticos.



**Figura 2.10:** (a) Diagrama de dispersão de fônons para o grafite bi-dimensional [35]. (b) Densidade de estados de fônons para o grafite 2D. (c) Diagrama de dispersão de fônons para um nanotubo armchair (10, 10) com 72 curvas distintas [35]. (d) Densidade de estados de fônons para o nanotubo (10,10).

Para um nanotubo de carbono, as relações de dispersão de fônons podem ser obtidas aplicando-se as linhas de corte à dispersão de fônons do grafite 2D ao longo do vetor  $\mathbf{K}_2$

da zona de Brillouin uni-dimensional, assim como é feito para a dispersão de elétrons. Isso faz com que as relações de dispersão dependam da quiralidade e do diâmetro do nanotubo, já que a discretização do vetor de onda na direção circunferencial é diferente para cada nanotubo  $(n, m)$ . Sendo  $N$  o número de hexágonos por célula unitária de um nanotubo definido na equação 2.6, e como cada hexágono possui dois átomos de carbono, temos então  $2N$  átomos de carbono na célula unitária do nanotubo e, portanto,  $6N$  graus de liberdade. Assim, o diagrama de dispersão para um nanotubo de carbono deve ter  $6N$  ramos de fônons.

A relação da energia de dispersão de fônons para os nanotubos é obtida da relação de dispersão de fônons de uma folha de grafite a partir da seguinte expressão:

$$\omega_{1D}^{m\mu}(k) = \omega_{2D}^m(k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1) ; \quad (2.29)$$

$$(m = 1, \dots, 6 \quad \mu = 0, \dots, N - 1 \quad e \quad -\pi/T < k \leq \pi/T) ,$$

onde  $\omega_{2D}^m$  denota a relação de dispersão de fônons para o grafite bi-dimensional,  $k$  é o vetor de onda uni-dimensional e  $T$  é a magnitude do vetor de translação [12].

O método do *zone-folding*, ou “dobras” no diagrama de dispersão do grafite é aplicável a quase todos os fônons dos nanotubos. Porém esse método nem sempre dá um resultado correto, principalmente para fônons de baixa frequência. Por exemplo, o ramo óptico relacionado às vibrações fora do plano vai a  $\omega \rightarrow 0$  para  $q \rightarrow 0$  no grafite 2D. No nanotubo, este modo dá origem ao modo de respiração radial cuja frequência em  $q = 0$  (ponto  $\Gamma$ ) é finita e diferente de zero, obedecendo a relação  $\omega_{\text{RBM}} \propto d_t^{-1}$ . Então, para se chegar ao diagrama de dispersão correto, deve-se encontrar o tensor de constantes de força para os nanotubos e resolver as equações de movimento [12].

Como já foi dito, as relações de dispersão são diferentes para cada tipo de nanotubo. Como exemplo, é mostrado na Figura 2.10(c) o diagrama de dispersão obtido para o nanotubo armchair (10, 10). Esse nanotubo possui 40 átomos na célula unitária ( $N = 20$ ) e, portanto, 120 graus de liberdade.

## 2.5 Simetria dos nanotubos

Apesar de o diagrama de dispersão de fônons dos nanotubos ser formado por um grande número de ramos de fônons, neste trabalho estamos interessados naqueles modos

vibracionais que são ativos em Raman. Os modos ativos em Raman podem ser obtidos por teoria de grupos considerando as operações de simetria dos nanotubos, e são aqueles que transformam-se como funções de base quadráticas, ou seja, combinações lineares das funções  $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$ ,  $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$ .

As operações de simetria de um nanotubo quirral consistem de uma translação  $\{E|\tau\}$ , eixos parafuso  $\{C_\phi|\tau\}$  e rotações  $\{C_2|0\}$  de  $180^\circ$ , perpendiculares ao eixo do nanotubo. Devido à presença dos eixos parafusos, o grupo de simetria destes nanotubos é não simórfico. O grupo do vetor de onda  $k = 0$  (ponto  $\Gamma$ ), e  $k = \pi/T$  (ponto  $X$ ), onde  $T$  é o comprimento da célula unitária do nanotubo, é isomórfico ao grupo de ponto  $D_N$ , enquanto que em  $0 < k < \pi/T$  o grupo é isomórfico ao grupo de ponto  $C_N$ , onde  $N$  é o número de hexágonos na célula unitária.

No caso de nanotubos aquirais (*zigzag* e *armchair*), existem outras operações de simetria, que são as reflexões em um plano horizontal e em planos verticais, e os espelhos de deslizamento, formados por reflexões seguidas de translações. O grupo do vetor de onda nos pontos  $\Gamma$  e  $X$  é isomórfico ao grupo de ponto  $D_{2nh}$ , onde  $2n = N$ , enquanto que para  $0 < k < \pi/T$ , o grupo do vetor de onda é isomórfico ao grupo de ponto  $C_{2nv}$ .

Como os modos ativos em Raman estão associados a fônons no ponto  $\Gamma$ , podemos usar os grupos de simetria neste ponto,  $D_N$  e  $D_{2nh}$  para nanotubos quirais e aquirais, respectivamente, para encontrar a simetria dos modos ativos em Raman para os diferentes nanotubos. Os modos ativos em Raman para os nanotubos, *zigzag*, *armchair* e *quiral* são:

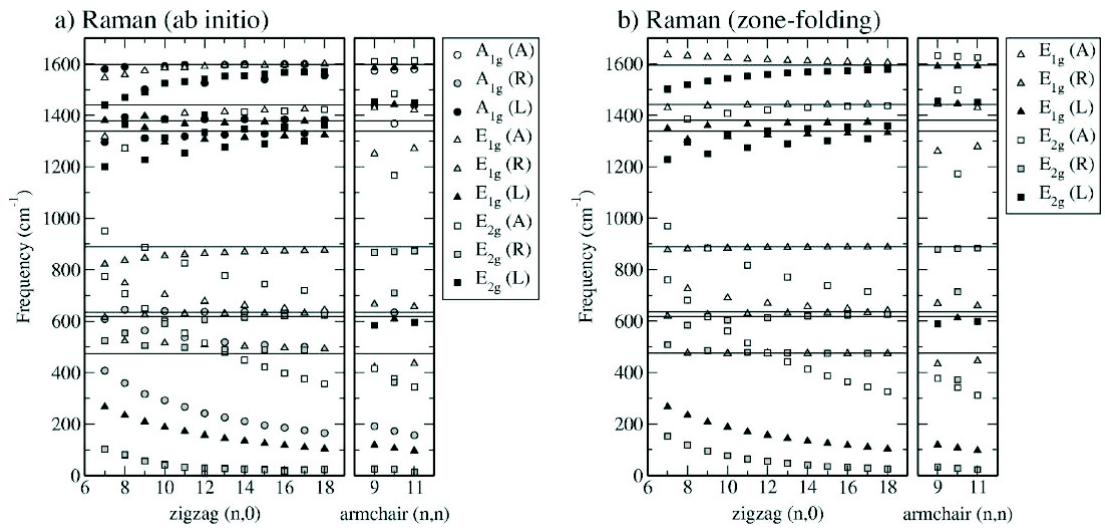
$$\Gamma_{zigzag} = 2A_{1g} + 3E_{1g} + 3E_{2g} \quad (2.30)$$

$$\Gamma_{armchair} = 2A_{1g} + 2E_{1g} + 4E_{2g} \quad (2.31)$$

$$\Gamma_{quiral} = 3A_1 + 5E_1 + 6E_2 \quad (2.32)$$

Os modos ativos em Raman são aqueles de simetria  $A(A_{1g})$ ,  $E_1(E_{1g})$  e  $E_2(E_{2g})$ . Na Figura 2.11, as frequências dos modos ativos em Raman para os nanotubos *zigzag* ( $n, 0$ ) e *armchair* ( $n, n$ ) são mostradas em função de  $n$ . As simetrias destes modos são também identificadas na Figura 2.11.





**Figura 2.11:** (a) Frequências dos modos Raman para os nanotubos zigzag  $(n, 0)$  e armchair  $(n, n)$  em função do índice  $n$ , obtidas por cálculo de *ab-initio* (a) e *zone-folding* (b) [38].

# Capítulo 3

## Espalhamento Raman em Nanotubos de Carbono

### 3.1 Aspectos teóricos do espalhamento Raman

O efeito Raman consiste de um espalhamento inelástico de luz que ocorre quando a radiação eletromagnética interage com os modos normais de vibração de um material. Diferente do espalhamento elástico, onde a luz espalhada tem a mesma frequência da luz incidente, no espalhamento inelástico a frequência da luz espalhada é diferente, podendo ser maior ou menor do que a da luz incidente. Esta diferença entre as frequências das radiações incidente e espalhada está relacionada à criação ou aniquilação de fônons no material.

Classicamente, o efeito Raman está relacionado à modulação do momento de dipolo elétrico  $\vec{P}$  induzido no material pelo campo elétrico  $\vec{E}$  da radiação oscilante devido a um modo de vibração  $Q$ . O momento de dipolo induzido pode ser escrito como [39]

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (3.1)$$

onde  $\alpha$  é a polarizabilidade eletrônica que, em geral, depende da coordenada generalizada  $Q$  de um determinado modo normal de vibração. Portanto, a polarizabilidade  $\alpha$  pode ser descrita por um desenvolvimento em série de Taylor da coordenada  $Q$ , ou seja,

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \dots, \quad (3.2)$$

onde a derivada com relação a  $Q$  é tomada na posição de equilíbrio.

Sendo  $\omega$  a frequência do modo de vibração e  $\omega_0$  a frequência da luz incidente, podemos escrever  $\vec{E}$  e  $Q$  na forma

$$Q = Q_0 \cos \omega t \quad \text{e} \quad \vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t . \quad (3.3)$$

Considerando pequenas oscilações, de forma que os termos de ordem mais altas podem ser desprezados em (3.2), e substituindo (3.3) e (3.2) em (3.1) temos

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \cos \omega t . \quad (3.4)$$

Usando a relação  $2 \cos(a) \cos(b) = \cos(a+b) + \cos(a-b)$ , podemos escrever a eq.(3.4) da forma

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 [\cos(\omega_0 - \omega)t + \cos(\omega_0 + \omega)t] \quad (3.5)$$

O primeiro termo contém somente a frequência da radiação incidente, e dá origem ao espalhamento elástico, chamado *espalhamento Rayleigh*. As componentes com frequência  $(\omega + \omega_0)$  e  $(\omega - \omega_0)$  dão origem ao espalhamento Raman (espalhamento inelástico), sendo  $(\omega - \omega_0)$  a componente do espalhamento Raman *Stokes* e a componente de frequência  $(\omega + \omega_0)$  correspondente ao espalhamento Raman *anti-Stokes*.

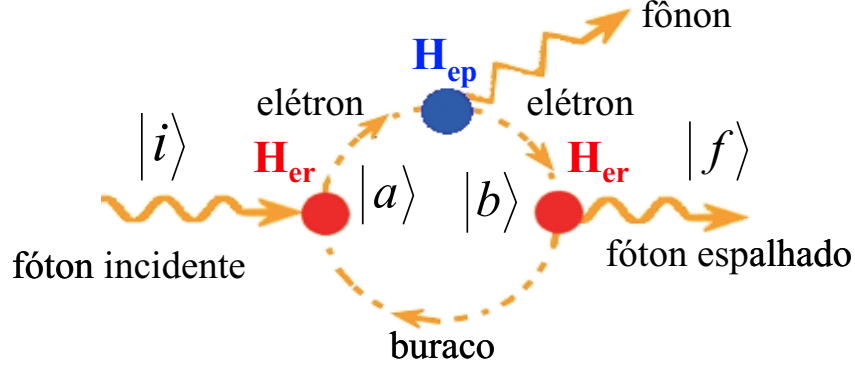
Vemos então que para que aconteça o espalhamento Raman é necessário que

$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \neq 0, \quad (3.6)$$

ou seja, deve haver uma variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada  $Q$  na posição de equilíbrio. O espectro Raman é então formado de picos cujas distâncias ao pico de espalhamento elástico correspondem às frequências dos modos normais de vibração do material.

Embora o modelo clássico forneça um bom resultado para as frequências do espectro Raman, para se obter uma relação para a intensidade do espectro devemos descrever o espalhamento Raman por um modelo quântico. Do ponto de vista da mecânica quântica, o processo de espalhamento Raman de primeira ordem, ilustrado na Figura 3.1 pode ser descrito em três etapas: na primeira o fóton incide no material criando um par elétron-buraco. Em seguida, o elétron é espalhado por um fônon próximo do ponto  $\Gamma$  ( $k = 0$ ) da zona de Brillouin. Neste processo um fônon pode ser criado (processo *Stokes*) ou aniquilado (processo *anti-Stokes*). Finalmente, o elétron se recombina com o buraco,

emitindo assim o fóton espalhado. As três etapas do espalhamento Raman Stokes são mostradas esquematicamente na Figura 3.2 onde um fóton de energia  $E_i$  incide no material, um fônon de energia  $E_{ph}$  é criado e um fóton de energia  $E_s = E_i - E_{ph}$  é emitido.



**Figura 3.1:** Diagrama representando o espalhamento Raman Stokes de primeira ordem.

Os estados  $|i\rangle$ ,  $|a\rangle, |b\rangle$  e  $|f\rangle$  são definidos como:

$$|i\rangle = |n_i, 0, n, \psi_0\rangle \quad (3.7)$$

$$|a\rangle = |n_i - 1, 0, n, \psi_e\rangle \quad (3.8)$$

$$|b\rangle = |n_i - 1, 0, n \pm 1, \psi_e\rangle \quad (3.9)$$

$$|f\rangle = |n_i - 1, 1, n \pm 1, \psi_0\rangle \quad (3.10)$$

onde os quatro termos do ket representam o número de fótons incidentes, o número de fótons espalhados, o número de fônons e o estado eletrônico, respectivamente. Neste caso são considerados apenas os fônons de simetria  $A(A_{1g})$  participando do processo pois, o estado eletrônico  $\psi_e$  é o mesmo em  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$ . O sinal  $+$  corresponde ao processo Stokes e o sinal  $-$  ao processo anti-Stokes. As energias associadas a esses estados são:

$$E_i = n_i \hbar \omega_i + n \hbar \omega_{ph} + \varepsilon^{(v)}(k_0) \quad (3.11)$$

$$E_a = (n_i - 1) \hbar \omega_i + n \hbar \omega_{ph} + \varepsilon^{(c)}(k_0) \quad (3.12)$$

$$E_b = (n_i - 1) \hbar \omega_i + (n \pm 1) \hbar \omega_{ph} + \varepsilon^{(c)}(k_0) \quad (3.13)$$

$$E_f = (n_i - 1) \hbar \omega_i + \hbar \omega_s + (n \pm 1) \hbar \omega_{ph} + \varepsilon^{(v)}(k_0) \quad (3.14)$$

onde  $\hbar \omega_{ph}$  é a energia do fônon,  $\hbar \omega_i$  é a energia do fóton incidente,  $\hbar \omega_s$  a energia do

fóton espalhado,  $\varepsilon^{(v)}(k_0)$  e  $\varepsilon^{(c)}(k_0)$  são as energias do elétron nas bandas de valência e de condução, respectivamente. O sinal positivo no termo correspondente à energia do fônon nas equações 3.13 e 3.14 referem-se a um aumento de energia dos estados  $|b\rangle$  e  $|f\rangle$  devido à criação de um fônon (processo Stokes). No caso de um processo anti-Stokes devemos ter um sinal negativo para a energia do fônon nas equações 3.13 e 3.14. O processo Raman Stokes é representado na Figura 3.2. É importante ressaltar que a Figura 3.2 é um esquema do processo total, envolvendo fótons, elétrons e fônons, e que as linha horizontais não representam os níveis de energia do elétron, uma vez que nos estados  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$  o elétron está no mesmo estado  $|\psi_e\rangle$ .

No processo Stokes, o fóton espalhado tem energia menor do que o fóton incidente uma vez que parte da energia deste foi fornecida ao material na criação de um fônon. No processo anti-Stokes, o fóton espalhado tem energia maior do que o fóton incidente e esta diferença está relacionada à energia do fônon que foi aniquilado da rede. As conservações da energia e do momento no processo de espalhamento Raman são dadas pelas relações

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\omega_{\text{ph}} \quad \text{e} \quad \vec{k}_i = \vec{k}_s \pm \vec{q}_{\text{ph}} \quad (3.15)$$

onde  $\omega_{\text{ph}}$  e  $\vec{q}_{\text{ph}}$  são a frequência e o vetor de onda do fônon, respectivamente, e  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_s$  são os vetores de onda dos fótons incidente e espalhado. Como o espalhamento Raman de primeira ordem é um processo que envolve três etapas (terceira ordem em perturbação), a intensidade do espalhamento pode ser obtida por teoria de perturbação dependente do tempo de terceira ordem, e a dependência da intensidade da luz espalhada em função da energia do laser  $E_i$  é dada por [40, 41]:

$$I(E_i) \propto \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{er}^{\text{abs}} | b \rangle \langle b | H_{ep} | a \rangle \langle a | H_{er}^{\text{ems}} | i \rangle}{(E_i - E_a - i\Gamma_r)(E_i - E_b - i\Gamma_r)} \right|^2, \quad (3.16)$$

onde o somatório é tomado sobre todos os estados excitados  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$ . Os termos no numerador  $H_{er}^{\text{abs}}$ ,  $H_{er}^{\text{ems}}$  e  $H_{ep}$  são, respectivamente, os Hamiltonianos para a absorção (interação elétron-radiação), a emissão (interação elétron-radiação) e a interação elétron-fônon, que são mostradas no diagrama da Figura 3.1.  $\Gamma_r$  é o termo de amortecimento que está relacionado ao tempo de vida do estado intermediário. Substituindo as equações 3.11, 3.12 e 3.13 em 3.16, obtemos para os dois termos do denominador:

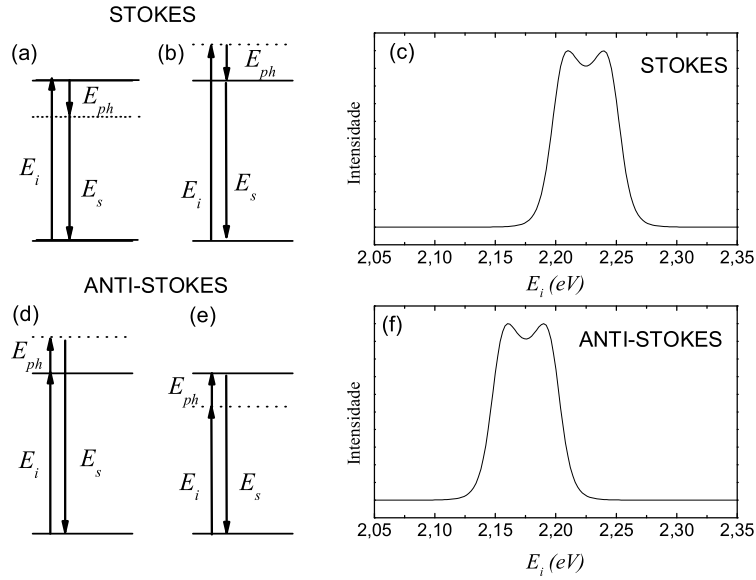
$$E_i - E_a = \hbar\omega_i - (\varepsilon^{(c)}(k_0) - \varepsilon^{(v)}(k_0))$$

$$= \hbar\omega_i - \Delta\varepsilon \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} E_i - E_b &= \hbar\omega_i - (\varepsilon^{(c)}(k_0) - \varepsilon^{(v)}(k_0)) \mp \hbar\omega_{\text{ph}} \\ &= (\hbar\omega_i \mp \hbar\omega_{\text{ph}}) - \Delta\varepsilon \\ &= \hbar\omega_s - \Delta\varepsilon \end{aligned} \quad (3.18)$$

As equações 3.17 e 3.18 mostram que os dois termos no denominador da equação 3.16 descrevem a ressonância do fóton incidente e do fóton espalhado com a energia  $\Delta\varepsilon = \varepsilon^{(v)}(k_0) - \varepsilon^{(c)}(k_0)$ . Este efeito causa uma amplificação na intensidade do sinal Raman do material analisado, uma vez que, ao se variar a energia do laser, o denominador dessa expressão passa por mínimos quando a energia da luz incidente ou da luz espalhada está próxima de uma energia de transição eletrônica. Assim são obtidas pela equação 3.16 curvas, que chamamos aqui de janelas ressonantes, que representam as intensidades do sinal Raman obtidas variando-se a energia do laser. Uma janela ressonante é formada por uma superposição de dois picos associados à ressonância com o fóton incidente e com o fóton espalhado. A Figura 3.2 representa de forma esquemática os processos Raman onde a Figura 3.2(a) representa um processo Stokes com ressonância com o fóton incidente e a Figura 3.2(b) representa um processo Stokes onde a ressonância acontece com o fóton espalhado. A Figura 3.2(c) representa a janela ressonante obtida pela equação 3.16 para o processo Stokes, considerando  $\Delta\varepsilon = 2,20 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{ph}} = 50 \text{ meV}$  e  $\Gamma_r = 20 \text{ meV}$ . Observa-se nas Figuras 3.2(a) e (b) que a ressonância com o fóton espalhado acontece para um fóton incidente com energia mais alta do que no caso da ressonância com o fóton incidente. Como consequência disto, a janela ressonante para o processo Stokes é formado por dois picos como mostra a Figura 3.2(c) onde o pico de energia mais alta representa a ressonância com o fóton espalhado. O mesmo esquema é mostrado nas Figuras 3.2(d) e (e) para os processos anti-Stokes onde a ressonância acontece com o fóton incidente e espalhado, respectivamente. A janela ressonante calculada para o processo anti-Stokes é mostrada na Figura 3.2(f), onde a ressonância com o fóton espalhado acontece para um valor menor de  $E_i$ . A intensidade é mantida finita pelo tempo de vida  $\Gamma_r$  do elétron no estado intermediário. Portanto, como a intensidade do espectro Raman ressonante está relacionada às transições eletrônicas no material, podemos obter, por espalhamento Raman ressonante, além de informações sobre fônons, informações sobre a estrutura eletrônica do material. Isto é feito variando-se quase continuamente a energia

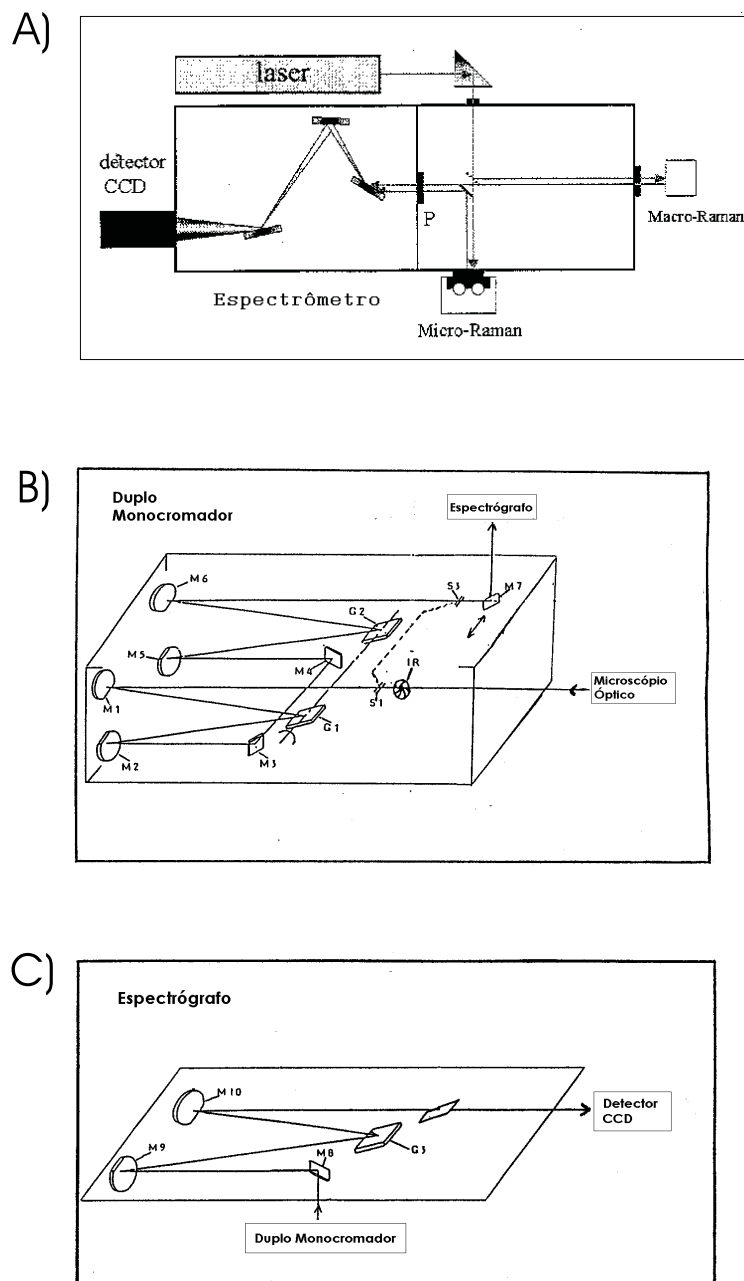
do laser de excitação e observando as mudanças na intensidade dos picos Raman.



**Figura 3.2:** Representação esquemática do processo de espalhamento Raman Stokes, com ressonância (a) com o fóton incidente e (b) com o fóton espalhado. (c) Janela ressonante calculada para o processo Stokes. Esquema do processo de espalhamento Raman anti-Stokes com ressonância (d) com o fóton incidente e (e) com o fóton espalhado. (f) Janela ressonante calculada para o processo anti-Stokes. As janelas ressonantes foram calculadas considerando  $\Delta\varepsilon = 2, 20$  eV,  $E_{ph} = 50$  meV e  $\Gamma_r = 20$  meV.

## 3.2 Detalhes experimentais

O espectrômetro Raman utilizado na parte experimental deste trabalho consiste de um triplo monocromador DILOR XY, equipado com um microscópio óptico OLYMPUS BH-2 acoplado ao espectrômetro, usado para focalizar o feixe do laser na amostra e para coletar a luz retro-espalhada ( $180^\circ$ ), e com um detetor CCD, resfriado por nitrogênio líquido, que trabalha a uma temperatura de 140K. O espectrômetro Raman é mostrado de forma esquemática na Figura 3.3(a).



**Figura 3.3:** (a) Diagrama esquemático do espectrômetro Raman DILOR XY, formado por um duplo monocromador atuando no modo subtrativo (b) seguido de um espectrógrafo (c).



A luz proveniente do laser incide na amostra, focalizada pelo microscópio óptico, que permite analisar uma região da amostra da ordem de  $\sim 1 \mu\text{m}$ . A luz retro-espalhada pela amostra é coletada pela objetiva do microscópio e levada ao espectrômetro. No espectrômetro a luz passa primeiro por um duplo monocromador (Fig. 3.3b) que é formado por dois estágios, cada um consistindo de dois espelhos esféricos de distância focal 500 mm e uma rede de difração de 1800 linhas/mm. O duplo monocromador atuando no modo subtrativo é usado para eliminar a luz espalhada que possui a mesma frequência do laser (espalhamento elástico). No primeiro estágio a luz sofre uma dispersão e uma fenda na entrada do segundo estágio permite a passagem apenas do intervalo de frequências da luz espalhada que se deseja analisar, eliminando assim a luz espalhada elasticamente. No segundo estágio a luz espalhada converge de maneira que seu foco esteja sobre a pequena fenda na saída do duplo-monocromador. Assim, o duplo-monocromador no modo subtrativo atua efetivamente como um filtro que impede a passagem do espalhamento elástico, o que permite fazer medidas com várias energias de excitação diferentes. Ao sair do duplo monocromador, a luz é enviada a um espectrógrafo [Fig. 3.3(c)], que é formado por dois espelhos esféricos de distância focal 500 mm e uma rede de difração também de 1800 linhas/mm. No espectrógrafo a luz sofre uma nova dispersão e é enviada para o detetor CCD. O sinal é então amplificado, digitalizado e enviado ao computador.

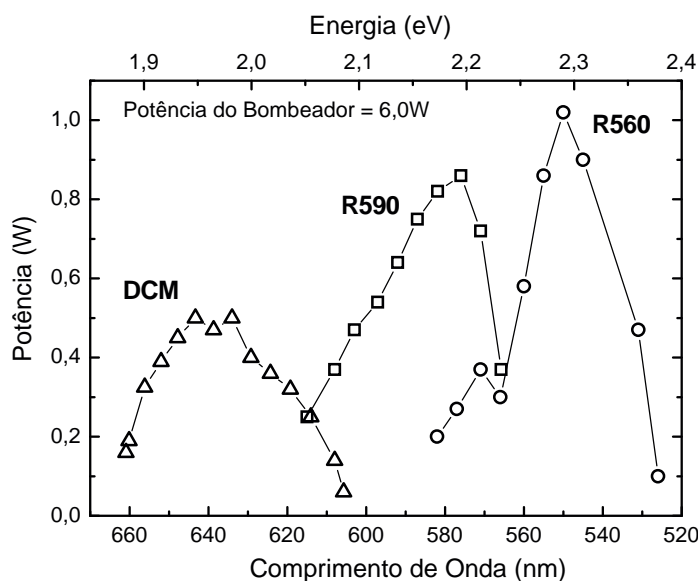
O sistema pode ser usado também no modo simples, onde a luz espalhada coletada pela objetiva do microscópio é enviada diretamente para o espectrógrafo, sem passar pelo duplo-monocromador. Neste caso, a intensidade do final do sinal observado é mais alta devido ao fato de o caminho óptico ser menor com a luz espalhada passando apenas por uma rede de difração. Porém, neste caso são necessários filtros para impedir a passagem da luz proveniente do espalhamento elástico, o que torna inviável usar este sistema em experimentos onde são usados vários comprimentos de onda de excitação pois teríamos que usar um filtro diferente para cada comprimento de onda.

Para excitar as amostras, usamos um laser de argônio-kriptônio (Coherent Innova 70C) que pode ser sintonizado nos seguintes comprimentos de onda (energias): 647,1 nm (1,92 eV), 568,2 nm (2,19 eV), 530 nm (2,34 eV), 520 nm (2,38 eV), 514,5 nm (2,41 eV), 502 nm (2,47 eV), 496 nm (2,50 eV), 488,0 nm (2,54 eV), 482 nm (2,57 eV), 476 nm (2,61 eV), 472 nm (2,63 eV) e 457,9 nm (2,71 eV). Além do laser de Ar-Kr usamos também um laser de corante (Coherent 899-01 Ring Laser), onde uma solução líquida de corante luminescente é excitada por um laser de Ar de potência de 6,0 W e é possível obter uma

variação contínua do comprimento de onda do laser de saída dentro da faixa de luminescência do corante. A frequência de saída do laser é sintonizada através da variação do caminho óptico do feixe dentro da cavidade. Um grande intervalo de comprimentos de onda é obtido usando-se diferentes soluções de corantes. Três diferentes corantes foram usados: Rodamina 560 ( $C_{20}H_{15}N_2O_3Cl$ ) dissolvida em etileno glicol à concentração de 0,75 g/l, Rodamina 590 ( $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ ), também conhecida como Rodamina 6G, dissolvida em etileno glicol a 1,0 g/l e DCM especial dissolvido em uma mistura de etileno glicol:álcool benzílico 3:2 a 2,0 g/l. O DCM especial é uma mistura à razão de 1:1 dos corantes DCM ( $C_{19}H_{17}N_3$ ) e sulforodamina B ( $C_{27}H_{30}N_2S_2O_3$ ), resultando em uma maior absorção quando bombeado pelo laser de argônio. A Figura 3.4 mostra a potência de saída do laser de corante em função do comprimento de onda para os três corantes diferentes sendo excitados com uma potência de 6,0 W. Além do laser de Ar-Kr e do laser de corante, usamos também um laser de Titânio-Safira que, assim como o laser de corante, permite-nos variar continuamente o comprimento de onda. Neste caso é usado um cristal luminescente de titânio-safira, dentro de uma cavidade, bombeado pelo laser de argônio. Usando o laser Ti:Safira fizemos medidas usando comprimentos de onda (energias) no intervalo 820–700 nm (1,51–1,77 eV).

### 3.3 Espalhamento Raman ressonante em nanotubos de carbono

Como vimos, as dispersões de fônons e de elétrons dos nanotubos refletem a sua estrutura uni-dimensional. A espectroscopia Raman ressonante é uma ferramenta experimental que fornece resultados importantes no estudo de propriedades eletrônicas e vibracionais de nanotubos. O espectro Raman de uma amostra de nanotubos de carbono em feixes é mostrado na Figura 3.5(a), onde observa-se a presença de duas regiões que apresentam picos bastante intensos. A banda observada entre 100 e 400  $cm^{-1}$  está associada ao modo de respiração radial, ou seja, às vibrações dos átomos de carbono em uma direção radial em relação ao eixo do nanotubo, como mostra a Figura 3.5(b). A banda observada entre 1500 e 1600  $cm^{-1}$  corresponde aos modos tangenciais e é originada do modo  $E_{2g}$  do grafite em 1580  $cm^{-1}$ , sendo assim chamada de banda G. Nesta banda, os átomos de carbono deslocam-se tangencialmente ao eixo do nanotubo, podendo oscilar nas direções transversal ou longitudinal, dando origem aos modos transversal óptico (TO)



**Figura 3.4:** Potência de saída do laser de corante em função do comprimento de onda (ou energia) para os corantes Rodamina 560, 590 e DCM-special. A potência de bombeio é mantida constante em 6,0 W.

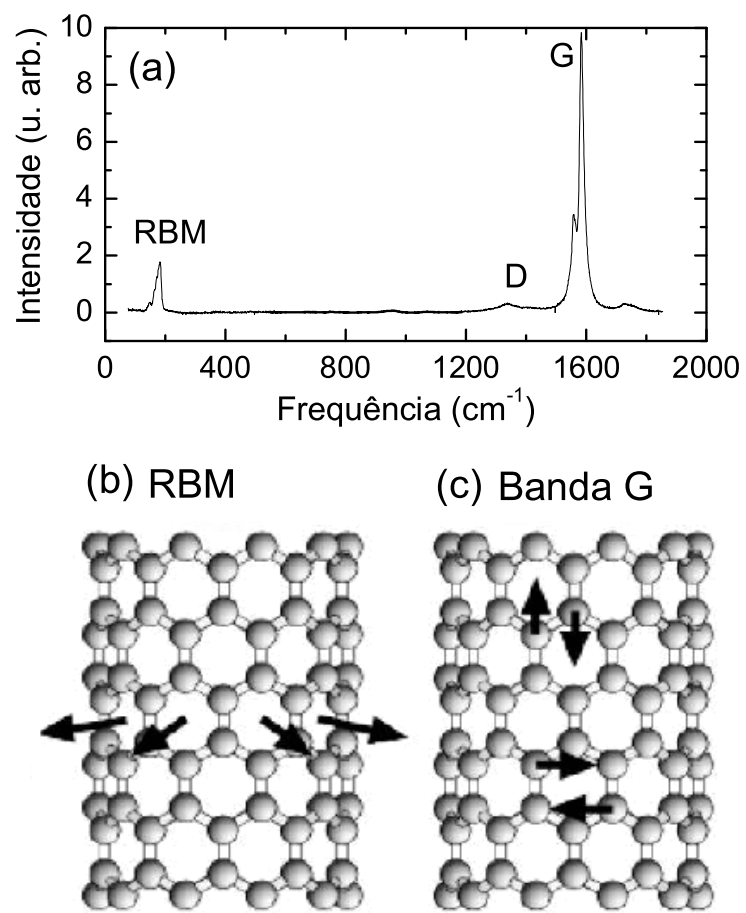
e longitudinal óptico (LO), respectivamente, como mostra a Figura 3.5(c). Estes modos são apolares, e as denominações TO e LO são diferentes daquelas usadas para designar as componentes transversal e longitudinal de modos polares em cristais. Além dos modos de respiração radial e da banda G, vemos também na Figura 3.5 a banda D ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) que origina-se de um espalhamento Raman com dupla ressonância, no qual um fônon e um defeito participam do processo [42, 43, 44]. Esta banda D aparece no espectro Raman de diferentes tipos de materiais de carbono à base de grafite.

### 3.3.1 Modo de respiração radial

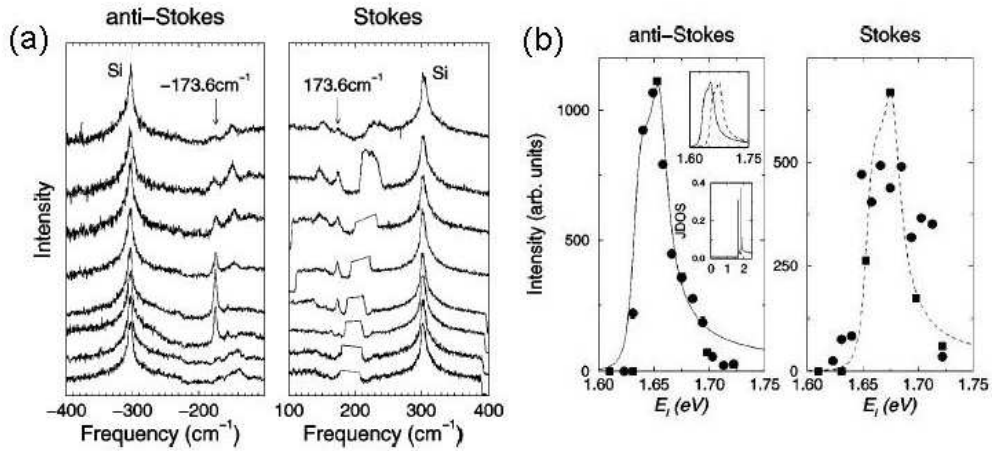
Cálculos teóricos e resultados experimentais mostram que a frequência do modo de respiração radial é inversamente proporcional ao diâmetro do nanotubo [45, 46, 47], podendo a relação entre a frequência e o diâmetro ser dada por

$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{A}{d_t} + B, \quad (3.19)$$

onde A e B são constantes supostamente relacionadas ao tipo de ambiente onde os nanotubos se encontram. Valores empíricos diferentes para essas constantes são obtidos para



**Figura 3.5:** (a) Espectro Raman de um feixe de nanotubos de carbono. Representação das vibrações atômicas no (b) modo de respiração radial e (c) banda G.



**Figura 3.6:** (a) Espectros do modo de respiração radial para um nanotubo de carbono isolado, crescido sobre um substrato de silício, obtido variando a energia do laser incidente. (b) Intensidade do modo radial em função da energia do laser incidente para os processos anti-Stokes e Stokes. As intensidades dos espectros anti-Stokes estão corrigidos pela temperatura. [49].

experimentos em diferentes tipos de amostras, como por exemplo,  $A = 234$  e  $B = 10$  para nanotubos em feixes [48],  $A = 248$  e  $B = 0$  para nanotubos de carbono isolados crescidos em substrato de silício [47] e  $A = 223,5$  e  $B = 12,5$  para nanotubos de carbono dispersos em solução [22]. As unidades de  $A$ ,  $B$  e  $d_t$  são dados em  $\text{cm}^{-1}\text{nm}$ ,  $\text{cm}^{-1}$  e  $\text{nm}$ , respectivamente.

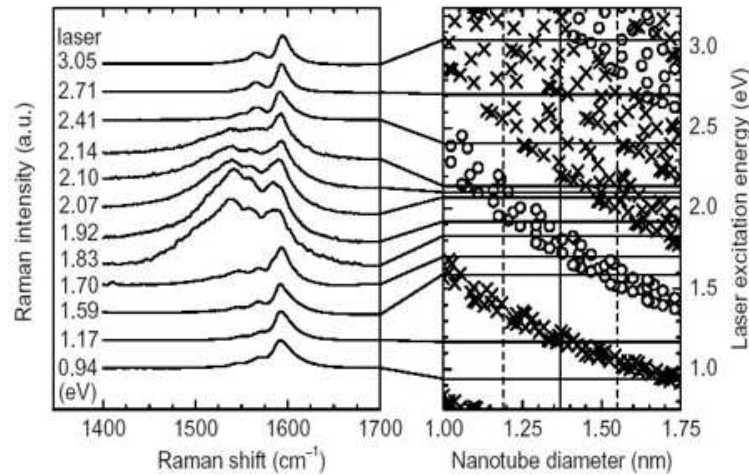
O espectro da banda dos modos radiais de uma amostra contendo vários diferentes nanotubos ( $n, m$ ) apresenta uma forte dependência com a energia do laser incidente, pois cada valor de  $E_{\text{laser}}$  está em ressonância com transições ópticas de nanotubos com diâmetros diferentes. Assim, medidas dos espectros Raman dos modos de respiração radial com diferentes energias de laser incidente fornecem um bom método para caracterizar a distribuição de diâmetros ( $n, m$ ) de uma amostra contendo diferentes tipos de nanotubos.

A dependência do espectro dos modos radiais com a energia do laser incidente pode ser vista claramente na Figura 3.6(a) que mostra um pico em  $173,6 \text{ cm}^{-1}$  nos espectros Raman anti-Stokes e Stokes, associado ao modo radial de um nanotubo isolado, entrar e sair em ressonância ao se variar a energia de excitação. O perfil de ressonância desse modo radial, ou seja, a intensidade desse pico em função da energia do laser incidente é mostrada na Figura 3.6(b)[49].

### 3.3.2 Banda G

Pelo diagrama de dispersão de fônons dos nanotubos, observa-se que existem vários ramos de fônons no ponto  $\Gamma$  próximos de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  que se originam do processo de dobramento na dispersão de fônons do grafite. No entanto, somente os modos de simetria  $A(A_{1g})$ ,  $E_1(E_{1g})$  e  $E_2(E_{2g})$ , que se transformam com funções de base que são combinações lineares de  $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$ ,  $xy$ ,  $xz$  e  $yz$  são ativos em Raman. A banda G é formada apenas por modos de simetria  $A(A_{1g})$ ,  $E_1(E_{1g})$  e  $E_2(E_{2g})$ , e para cada simetria são observados um modo TO e um LO devido ao *zone-folding* e aos efeitos de curvatura.

O espectro da banda G também possui uma dependência com a energia do laser incidente [50]. Este efeito é ilustrado na Figura 3.7, onde espectros da banda G de uma amostra contendo feixes de nanotubos são obtidos com várias energias de laser. Os espectros mostram uma mudança na forma da banda quando a energia do laser está em ressonância com a transição óptica  $E_{11}^M$  de nanotubos metálicos [50]. Assim, a banda G



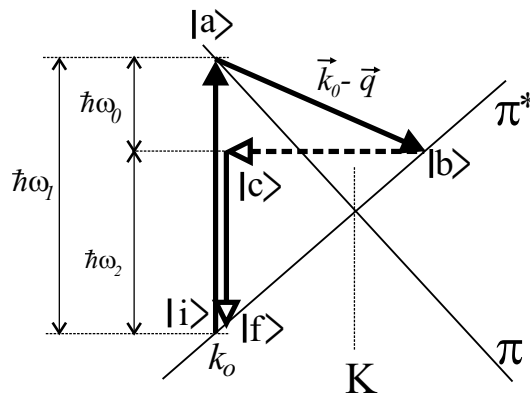
**Figura 3.7:** Espectros Raman dos modos tangenciais de nanotubos com diâmetro  $d_t = 1.37 \pm 0.20 \text{ nm}$ , obtidos com várias energias de excitação diferentes [50].

pode ser usada na caracterização de nanotubos para diferenciar nanotubos metálicos de semicondutores, e foi usada para parametrizar o *tight-binding* simples ( $\gamma_0 = 2,9 \text{ eV}$ ) no primeiro estágio da pesquisa.

### 3.3.3 Espalhamento Raman com dupla ressonância

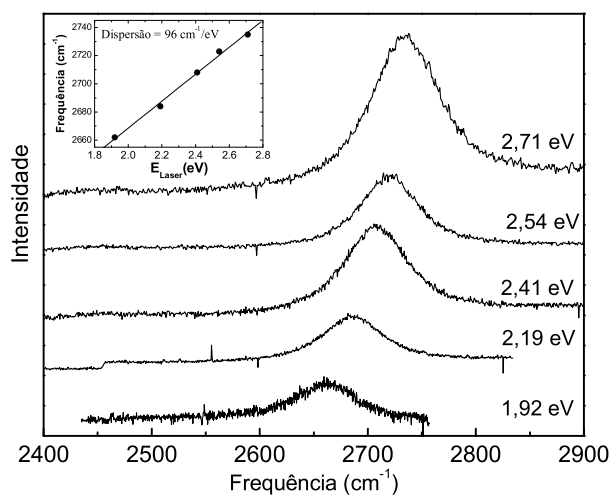
Além dos modos de respiração radial e da banda G, vemos também na Figura 3.5(a) a banda D ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) que está presente em vários materiais carbonares e está associada à desordem estrutural no cristal. Esta banda origina-se de um processo de espalhamento Raman com dupla ressonância, no qual um fônon e um defeito participam do processo [42, 43, 44]. Um processo de dupla ressonância em materiais de grafite é mostrado esquematicamente na Figura 3.8. Neste processo de espalhamento, quando o fóton incide no material, um par elétron buraco é criado no estado inicial  $|i\rangle$  e o elétron sofre uma transição para o estado  $|a\rangle$ . Depois o elétron é espalhado por um fônon com vetor de onda  $q$  para o estado  $|b\rangle$ . O elétron é elasticamente espalhado de volta por um defeito (ou inelasticamente por outro fônon, no caso de um processo Raman de segunda ordem) com vetor de onda  $-q$  para o estado  $|c\rangle$ , finalmente recombinando com o buraco no estado final  $|f\rangle$  e emitindo o fóton espalhado. A seção de choque é agora obtida por teoria de perturbação de quarta ordem dependente do tempo. O resultado é a presença de um quarto elemento de matriz no numerador e um terceiro termo de ressonância no denominador,

$$I \propto \left| \sum_{a,b,c} \frac{\langle f | H_{er}^{\text{abs}} | c \rangle \langle c | H_{ed} | b \rangle \langle b | H_{ep} | a \rangle \langle a | H_{er}^{\text{ems}} | i \rangle}{(E_i - E_a - i\Gamma_r)(E_i - E_b - i\Gamma_r)(E_i - E_c - i\Gamma_r)} \right|^2. \quad (3.20)$$



**Figura 3.8:** Diagrama esquemático representando um processo de espalhamento Raman com dupla ressonância em grafite envolvendo um fônon e um defeito.

Os fônons associados à banda D pertencem ao ramo óptico de alta frequência nas proximidades do ponto K da zona de Brillouin (ver Fig. 2.10). Outros modos associados à dupla ressonância são observados no espectro com frequência acima da banda G, envolvendo dois fônons, ao invés de um fônon e um defeito. O modo 2oTO em aproximadamente  $1700\text{ cm}^{-1}$  é o sobretom do modo transversal óptico fora do plano (oTO) da dispersão de fônons do grafite (ver Fig. 2.10). O modo iTOLA em aproximadamente  $1900\text{ cm}^{-1}$  origina-se da combinação do modo transversal óptico no plano (iTO) com o modo longitudinal acústico (LA) (ver Fig. 2.10). A banda G' em aproximadamente  $2700\text{ cm}^{-1}$ , é mostrada na Figura 3.9 para diferentes energias de excitação. Esta banda é o sobretom da banda D e é originada de um processo de dupla ressonância envolvendo dois fônons. Assim como na banda D, a frequência desta banda apresenta um comportamento dispersivo com a energia de excitação. A dispersão desta banda é mostrada em destaque na Figura 3.9



**Figura 3.9:** Espectros da banda G' obtidos com diferentes energias de excitação. Em destaque é mostrada a frequência desta banda em função da energia de excitação.



# Capítulo 4

## Transições Ópticas e Atribuição dos Índices $(n, m)$ de Nanotubos

Dois problemas de grande importância no desenvolvimento da pesquisa em nanotubos de carbono correspondem em identificar os diversos nanotubos  $(n, m)$  presentes em uma amostra e determinar suas energias de transições ópticas. As espectroscopias Raman ressonante [47], absorção óptica [51] e, fotoluminescência [22] são técnicas que podem ser usadas na caracterização de nanotubos de carbono e na determinação de seus índices  $(n, m)$ . Apresentaremos aqui resultados de espalhamento Raman ressonante onde são obtidos os índices  $(n, m)$  e as transições ópticas de 49 diferentes nanotubos, em diferentes amostras, incluindo 21 nanotubos metálicos e 28 semicondutores. Investigamos como os efeitos térmicos e de ambiente (vizinhança) alteram as energias das transições e as frequências dos modos radiais. Os resultados obtidos por espalhamento Raman ressonante para os nanotubos semicondutores são comparados com resultados de fotoluminescência em amostras de nanotubos dispersos em solução aquosa.

### 4.1 Modos radiais e energias das transições ópticas

Para a atribuição experimental dos índices  $(n, m)$  por espalhamento Raman ressonante é necessária a determinação de duas propriedades dos nanotubos: a energia de transição óptica ( $E_i$ ) e a frequência do modo de respiração radial ( $\omega_{RBM}$ ).<sup>1</sup> Realizamos

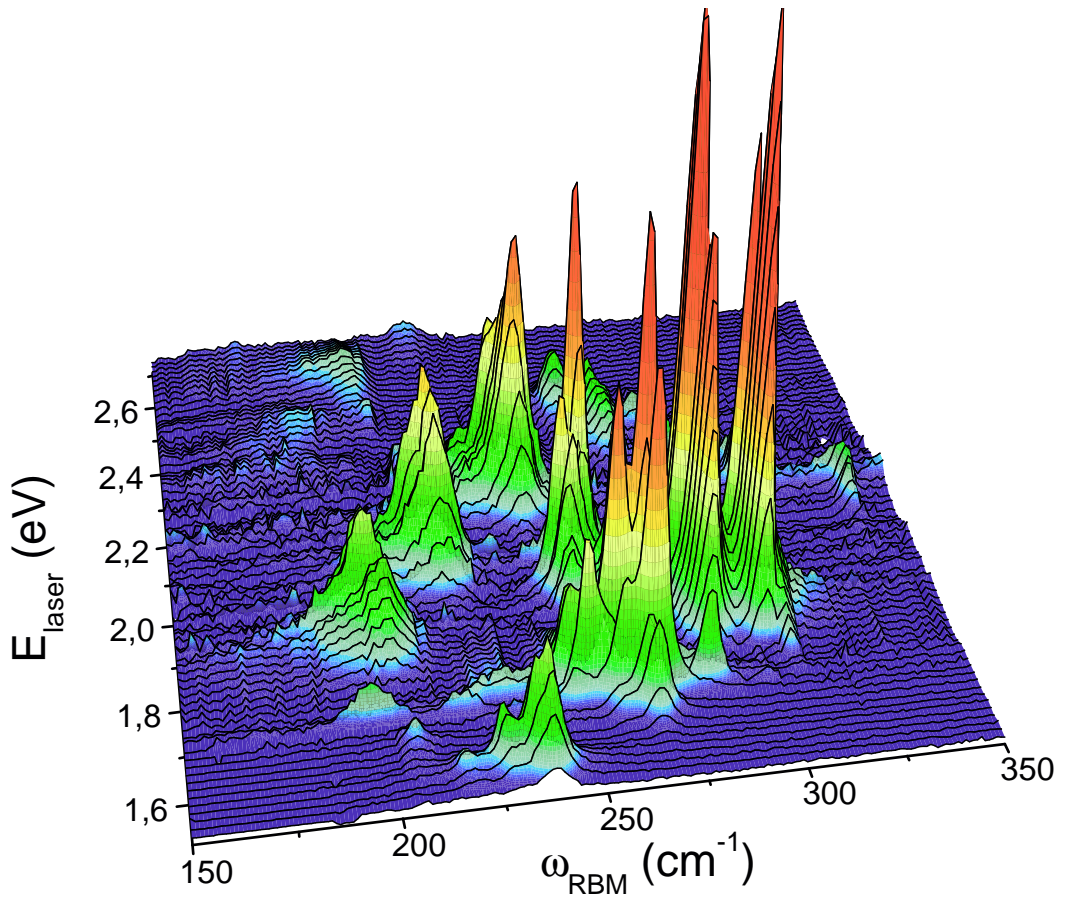
---

<sup>1</sup>Não discutiremos aqui se as transições ópticas estão associadas a transições banda-banda ou a éxcitons, pois a interpretação dos resultados independe do tipo de transição como justificaremos no texto.

experiências em duas amostras de nanotubos crescidas pelo método HiPco (*High Pressure carbon monoxide decomposition*), descrito na Ref. [52]. Este método produz nanotubos de diâmetros pequenos,  $0,7 < d_t < 1,3$  nm, crescidos à pressão de 10 atm e à temperatura de 1200°C.

Em uma das amostras investigadas, os nanotubos estão em feixes e na outra estão dispersos em solução aquosa, isolados por misturas de dodecil sulfato de sódio (SDS,  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{-NaSO}_4]$ ). Esta amostra foi fornecida pelo Prof. Michael Strano da Universidade de Illinois/Urbana, EUA. No processo de separação, conforme descrito na Ref. [53], a solução de nanotubos e SDS a 1% por peso é sonificada por 10 min à potência de 540 W e após a sonificação, a solução é centrifugada a 12200 g por 4h. Após este processo, alguns nanotubos ficam isolados pelas misturas de SDS e parte dos nanotubos permanece em pequenos feixes envolvidos pelo SDS. Os nanotubos que permanecem em feixes são então decantados, devido à maior densidade dos feixes, e é obtida, como resultado, uma solução de nanotubos isolados à concentração de 20 a 25 mg/l. O fato de ser observado o espectro de fotoluminescência desta solução revela que os nanotubos resultantes na amostra estão individualmente isolados pelas misturas de SDS, uma vez que a fotoluminescência não é observada quando os nanotubos estão em feixes. Uma amostra em solução semelhante a esta foi usada para a determinação das transições ópticas e dos índices  $(n, m)$  de nanotubos semicondutores por fotoluminescência de excitação [22].

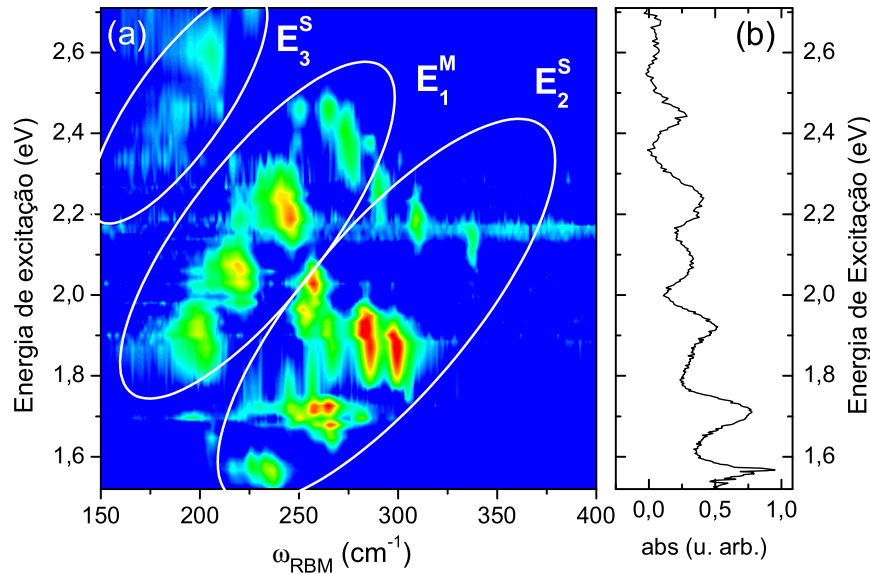
Para observar as transições ópticas, realizamos medidas de espalhamento Raman ressonante Stokes e anti-Stokes na região dos modos de respiração radial em nanotubos de carbono usando 76 diferentes energias de excitação ( $E_{\text{laser}}$ ), no intervalo entre 1,52 e 2,71 eV. Esta variação quase contínua de  $E_{\text{laser}}$  fornece-nos uma informação detalhada da evolução dos espectros em função da energia de excitação. A Figura 4.1 apresenta os espectros Raman Stokes na região dos modos radiais, para amostras em solução, em função da energia do laser. Após a medida de cada espectro, foi obtido, separadamente, o espectro do tetra-cloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), que é um material onde não há qualquer efeito ressonante na região do visível e o espectro é bem conhecido. Usamos os picos do espectro do  $\text{CCl}_4$  para normalizar as intensidades dos nossos espectros dos modos radiais e verificar a calibração da frequência permitindo-nos assim obter uma alta precisão nos resultados ( $\pm 1,0 \text{ cm}^{-1}$ ). Observamos que os picos correspondentes aos modos de respiração radial, pertencentes a diferentes nanotubos, aparecerem e desaparecerem do espectro à medida em que variamos  $E_{\text{laser}}$ . Este efeito é devido ao fato dos fótons incidentes (ou



**Figura 4.1:** Espectros Raman dos modos de respiração radial em SWNTs crescidos pelo método HiPco dispersos em solução aquosa, obtidos com 76 energias de excitação.

espalhados) entrarem e saírem de ressonância com as transições ópticas associadas a diferentes nanotubos com a variação da energia de excitação. Isso pode ser visto claramente na Figura 4.2(a) que mostra os dados da Figura 4.1 representados em um mapa 2D, onde a escala de cor representa a variação na intensidade dos picos. Esta figura mostra claramente os picos correspondentes aos diferentes nanotubos ( $n, m$ ) e permite-nos identificar as regiões correspondentes às diferentes transições  $E_2^S$ ,  $E_1^M$  e  $E_3^S$ . Estas transições são também observadas por absorção óptica como mostra a Figura 4.2(b), onde os picos aparecem na mesma energia de excitação das regiões mais intensas do mapa da Figura 4.2(a). Porém, o espectro de absorção óptica não nos permite identificar as transições associadas a cada  $(n, m)$  separadamente, como pode ser feito pelo mapa de Raman ressonante, o que mostra uma vantagem da técnica de espalhamento Raman ressonante sobre a

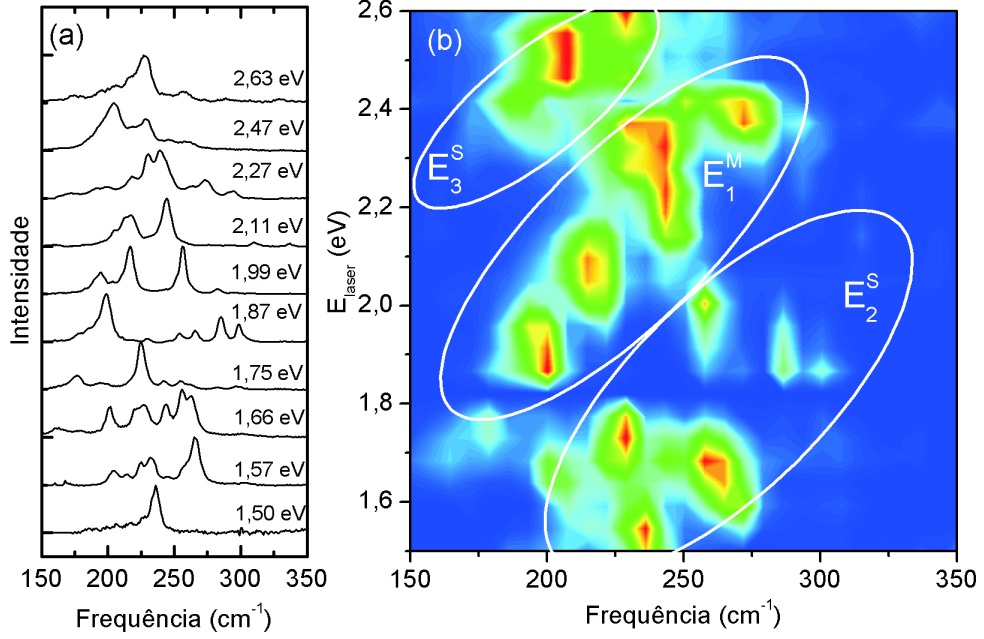
absorção óptica no estudo de nanotubos. O mesmo experimento de espalhamento Raman



**Figura 4.2:** (a) Mapa 2D  $E_{\text{laser}}$  vs.  $\omega_{\text{RBM}}$  para a amostra de nanotubos de carbono dispersos em solução, onde o padrão de cores representa as intensidades dos picos, com o azul representando a menor intensidade e o vermelho a maior intensidade. (b) Espectro de absorção óptica da mesma amostra obtido no mesmo intervalo de energias de excitação de (a).

ressonante foi também realizado para outra amostra onde os nanotubos estão em feixes e não dispersos em solução. Alguns dos espectros dos modos radiais obtidos para a amostra de nanotubos em feixes são mostrados na Figura 4.3(a) juntamente com a energia de excitação correspondente a cada espectro. A Figura 4.3(b) mostra o mapa bi-dimensional obtido para os nanotubos em feixes.

Através dos dados experimentais, podemos obter as janelas ressonantes, ou seja, a dependência da intensidade do sinal Raman em função da energia do laser para cada um dos picos associados aos modos radiais observados nos espectros Raman Stokes e anti-Stokes. As Figuras 4.4(a) e (b) mostram as janelas ressonantes para dois modos radiais



**Figura 4.3:** (a) Espectros Raman dos modos radiais obtidos para os nanotubos em feixes. (b) Mapa 2D  $E_{\text{laser}}$  vs.  $\omega_{\text{RBM}}$  para a amostra de nanotubos de carbono em feixes.

cujas frequências são respectivamente  $\omega_{\text{RBM}} = 310$  e  $244 \text{ cm}^{-1}$  obtidos na amostra em solução (acima) e em feixe (abaixo). Como veremos, essas duas frequências correspondem a um nanotubo semicondutor e a um metálico, respectivamente.

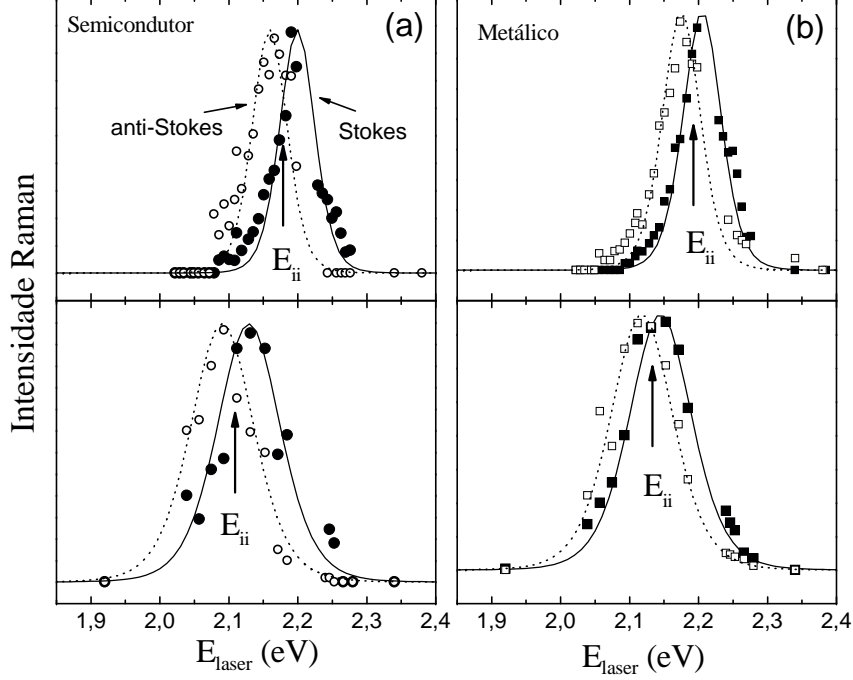
Observa-se que há um deslocamento em energia entre as janelas ressonantes nos espectros Stokes e anti-Stokes, e isso acontece devido ao fato de a janela ressonante depender da energia do fóton incidente e da energia do fóton espalhado. As intensidades para as janelas ressonantes anti-Stokes são normalizadas pela relação

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \frac{n(E_{ph})}{n(E_{ph}) + 1}, \quad (4.1)$$

onde

$$n(E_{ph}) = \frac{1}{\exp(E_{ph}/k_B T) - 1} \quad (4.2)$$

é o fator de Bose-Einstein. Os pontos de interseção entre as janelas ressonantes Stokes e anti-Stokes (ou seja, onde os espectros Stokes e anti-Stokes possuem a mesma intensidade depois da correção nas intensidades anti-Stokes pelo fator de Bose-Einstein) indicados



**Figura 4.4:** Janelas ressonantes experimentais Stokes (símbolos fechados) e anti-Stokes (símbolos abertos) obtidas para (a)  $\omega_{\text{RBM}} = 310 \text{ cm}^{-1}$  e (b)  $\omega_{\text{RBM}} = 244 \text{ cm}^{-1}$  que correspondem a um nanotubo semicondutor e um metálico, respectivamente. Nas duas figuras são mostradas as janelas para nanotubos dispersos em solução (acima) e em feixes sólidos (abaixo).

pelas setas na Figura 4.4, correspondem às energias de transição. As janelas ressonantes foram ajustadas pela equação abaixo que representa a intensidade do sinal Raman em função da energia do laser:

$$I(E_{\text{laser}}) \propto \left| \frac{M_{\text{opt}}^{\text{abs}} M_{\text{el-ph}} M_{\text{opt}}^{\text{ems}}}{[E_{\text{laser}} - E_i(n, m) - i\Gamma_r(n, m)][E_{\text{laser}} \pm E_{\text{ph}} - E_i(n, m) - i\Gamma_r(n, m)]} \right|^2 \quad (4.3)$$

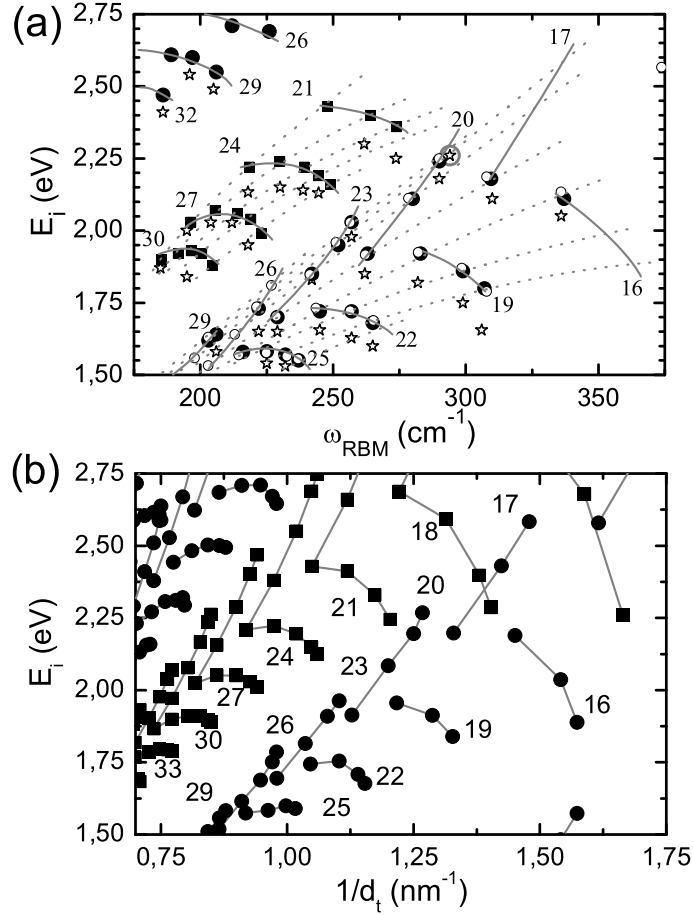
onde  $M_{\text{opt}}^{\text{abs}}$ ,  $M_{\text{el-ph}}$  e  $M_{\text{opt}}^{\text{ems}}$  são os elementos de matriz para a absorção óptica, a interação elétron-fônon e a emissão óptica, respectivamente.  $E_i(n, m)$  é a energia de transição óptica de ordem  $i$  do nanotubo  $(n, m)$ ,  $E_{\text{ph}}$  é a energia do fônon e  $\Gamma_r(n, m)$  dá o alargamento da janela ressonante associada ao tempo de vida do elétron no estado excitado para o nanotubo  $(n, m)$ . As janelas ressonantes foram ajustadas usando  $\Gamma_r = 60 \text{ meV}$  em média, para

os nanotubos dispersos em solução aquosa e  $\Gamma_r = 120$  meV para os nanotubos em feixe. Assim, obtendo-se as janelas ressonantes nos espectros Stokes e anti-Stokes, é possível obter, com precisão de 10 meV, os valores das energias de transição óptica correspondentes a cada nanotubo. Este experimento permitiu-nos determinar com grande precisão os valores de  $E_i$  e  $\omega_{\text{RBM}}$  para 46 nanotubos diferentes, incluindo nanotubos metálicos, que não podem ser observados por fotoluminescência. Para nanotubos em solução, a temperatura  $T = 300$  K no fator de Bose-Einstein normaliza as janelas ressonantes Stokes e anti-Stokes, mostrando que não é observado qualquer aquecimento apreciável na amostra.

Comparando as janelas ressonantes dos nanotubos em feixes e em solução aquosa (Fig. 4.4), observa-se que a janela ressonante dos nanotubos em feixes é alargada e deslocada para energias mais baixas, como previsto teoricamente para nanotubos em feixes quando comparados com nanotubos isolados [54]. No caso dos nanotubos em feixe, foi observado um forte efeito térmico causado pelo laser que incide na amostra. A relação das intensidades das janelas ressonantes Stokes e anti-Stokes, medidas usando uma densidade de potência relativamente baixa,  $\sim 2,5 \times 10^{-4}$  W/ $\mu\text{m}^2$ , mostra que a temperatura local da amostra é da ordem de  $T \sim 400$  K.

Da análise dos espectros e das janelas ressonantes para os diversos picos, são obtidos os valores experimentais para as energias de transição em função das frequências dos modos radiais mostrados na Figura 4.5(a). Nesta figura são observados claramente dados correspondentes às transições  $E_2^S$ ,  $E_1^M$  e  $E_3^S$  e os padrões geométricos para as famílias de nanotubos de carbono com  $(2n + m) = \text{constante}$  (linhas sólidas) e  $(n - m) = \text{constante}$  (linhas pontilhadas) para  $E_2^S$ ,  $E_1^M$  e  $E_3^S$  também são mostradas. Para nanotubos semicondutores, é possível ver separadamente as duas classes S1 [ $(2n + m) \bmod 3 = 1$ ] e S2 [ $(2n + m) \bmod 3 = 2$ ]. Podemos comparar o resultado da Figura 4.5(a) para  $(E_i, \omega_{\text{RBM}})$  com o resultado do cálculo *tight binding* estendido ( $E_i$  vs.  $1/d_t$ ) (Fig. 4.5(b)). Os padrões geométricos observados podem ser comparados diretamente com os padrões geométricos previstos e a comparação leva-nos à identificação dos índices  $(n, m)$  associados a cada um dos picos Raman.

As energias de transições ópticas para nanotubos metálicos, não observados por fotoluminescência, são também obtidas por espalhamento Raman ressonante. Os padrões de famílias de  $(2n + m)$  e  $(n - m)$  constante são também observados para estes nanotubos. Entretanto, o desdobramento esperado das transições ópticas dos nanotubos metálicos  $E_1^M$ , causado pelo efeito de distorção trigonal [19, 20] não foi observado nos experimentos



**Figura 4.5:** (a) Gráfico experimental  $E_i^-$  vs.  $\omega_{\text{RBM}}$  para 45 SWNTs diferentes medidos por espectroscopia Raman ressonante. Círculos pretos e quadrados pretos representam, respectivamente, nanotubos semicondutores e metálicos em solução aquosa de SDS. Estrelas representam medidas para SWNTs em feixes. Círculos brancos são resultados de fotoluminescência [22, 23]. Linhas sólidas e pontilhadas representam respectivamente as famílias de  $(2n + m)$  e  $(n - m) = \text{constante}$ . Os valores de  $2n + m$  são indicados nas duas figuras para cada família. (b) Gráfico  $E_i^-$  vs.  $1/d_t$  calculado pelo modelo *tight binding* estendido [24, 25].

de espalhamento Raman ressonante. Em nossos experimentos, podemos observar apenas a componente de menor energia de  $E_1^M$  para cada nanotubo  $(n, m)$ . A observação de apenas uma componente de  $E_1^M$  foi explicada teoricamente como sendo devido a uma

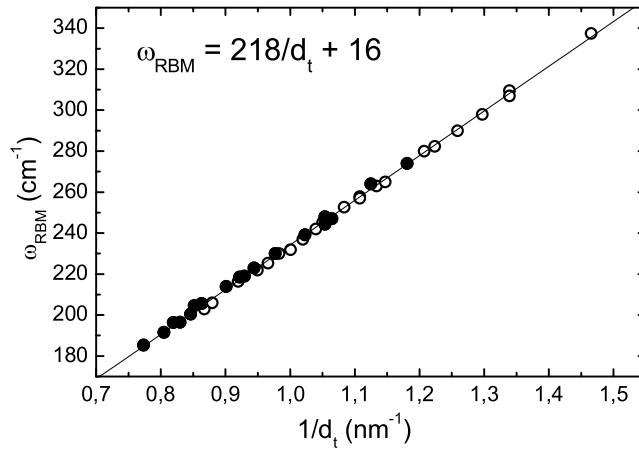


pequena seção de choque do pico associado à componente  $E_1^M$  de energia mais alta [60]. Os padrões geométricos de famílias observadas no gráfico  $E_i$  vs.  $d_t$  para os nanotubos metálicos são também usados para identificar os índices  $(n, m)$  destes nanotubos.

A partir da identificação dos índices  $(n, m)$  obtemos os diâmetros ideais dos nanotubos pela equação  $d_t = a_{C-C} \sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}/\pi$  e através do ajuste do gráfico  $\omega_{\text{RBM}}$  vs.  $1/d_t$  para os nanotubos semicondutores e metálicos mostrado na Figura 4.6, obtemos a relação entre a frequência do modo radial e o diâmetro do nanotubo, dada por:

$$\omega_{\text{RBM}}(\text{cm}^{-1}) = \frac{218}{d_t(\text{nm})} + 16. \quad (4.4)$$

O desvio dos pontos experimentais desta relação é de até  $\pm 3\text{cm}^{-1}$ . Entretanto, esse desvio pode ser reduzido para  $\pm 1\text{cm}^{-1}$  introduzindo na equação 4.4 correções devido à quiralidade [28].



**Figura 4.6:** Ajustes da curva  $\omega_{\text{RBM}}$  vs.  $1/d_t$  para os nanotubos semicondutores (○) e metálicos (●).

Usando a equação 4.4, podemos acrescentar na Figura 4.5(a) os resultados obtidos por fotoluminescência nas referências [22, 23] e representados pelos círculos brancos na Figura 4.5(a). Esta Figura mostra que há um excelente acordo entre os resultados obtidos por Raman ressonante e fotoluminescência, obtidos em amostra similares.

A tabela 4.1 mostra os valores obtidos experimentalmente para  $\omega_{RBM}$ ,  $E_1^M$ ,  $E_2^S$ ,  $E_3^S$  e os índices  $(n, m)$  correspondentes aos 45 nanotubos observados neste experimento.

Tabela 4.1: Valores experimentais de  $E_i$ (eV) e  $\omega_{RBM}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtidos para nanotubos de carbono HiPco semicondutores e metálicos dispersos em solução aquosa com SDS. A precisão é de  $\pm 10$  meV para  $E_i$  e  $\pm 1$   $\text{cm}^{-1}$  para  $\omega_{RBM}$ .

$(n, m)$	$\omega_{RBM}$	$E_2^S$	$E_3^S$	$(n, m)$	$\omega_{RBM}$	$E_1^M$
(6, 4)	337	2,11		(7, 7)	248	2,43
(6, 5)	310	2,18		(8, 5)	264	2,43
(7, 5)	282	1,92		(8, 8)	219	2,22
(7, 6)	263	1,92		(9, 3)	274	2,35
(8, 3)	298	1,86		(9, 6)	230	2,24
(8, 4)	280	2,11		(9, 9)	196	2,03
(8, 6)	245	1,72		(10, 4)	239	2,22
(8, 7)	230	1,70		(10, 7)	206	2,07
(9, 1)	307	1,80		(11, 2)	244	2,19
(9, 2)	290	2,24		(11, 5)	214	2,06
(9, 4)	258	1,72		(11, 8)	185	1,90
(9, 5)	242	1,85		(12, 0)	247	2,16
(9, 7)	216	1,58		(12, 3)	219	2,04
(10, 2)	265	1,68		(12, 6)	192	1,92
(10, 3)	253	1,95		(13, 1)	223	1,99
(10, 5)	225	1,58		(13, 4)	196	1,93
(10, 6)	212		2,71	(14, 2)	200	1,92
(11, 1)	257	2,03		(15, 0)	205	1,88
(11, 3)	232	1,57				
(11, 4)	222	1,73				
(11, 7)	189		2,61			
(12, 1)	237	1,55				
(12, 2)	226		2,69			
(12, 5)	197		2,60			
(13, 3)	203	1,62				
(14, 1)	206	1,64	2,55			
(15, 2) <sup>a</sup>	186		2,47			

<sup>a</sup> Este nanotubo pode ser indicado também como (14, 4).

Os resultados obtidos  $(E_i, \omega_{RBM})$  para os nanotubos em feixes são também mostra-

dos na Figura 4.5(a) e representados por estrelas. Nos resultados para os nanotubos em feixes, observamos o nanotubo zigzag (10, 0) (estrela circulada na Figura 4.5(a)) que não tinha sido previamente observado para os nanotubos em solução aquosa no estudo por fotoluminescência [22], nem em nossos experimentos em amostras contendo nanotubos em solução. A observação deste nanotubo zigzag fornece um importante suporte para a identificação dos índices  $(n, m)$  apresentada aqui, uma vez que os quatro nanotubos esperados para a família  $(2n + m) = 20$  são observados. Esta identificação é idêntica àquela proposta por Bachilo *et al* [22] e observada também por Telg *et al.* [55].

Embora os padrões geométricos do gráfico  $E_i$  vs.  $\omega_{\text{RBM}}$  experimental (Fig. 4.5(a)) e teórico  $E_i$  vs.  $1/d_t$  (Fig. 4.5(b)) sejam os mesmos, os valores de energia no resultado experimental são deslocados para energias mais altas, em relação ao modelo teórico, de um valor médio  $\Delta E_i \sim 0,3 \text{ eV}$ . Uma correção no modelo teórico baseada nos resultados experimentais é proposta na referência [28], onde são considerados efeitos de muitos corpos associados a um desvio positivo no *gap* devido às interações elétron–elétron e um desvio negativo nas energias de transições ópticas devido às interações elétron–buraco (éxciton).

Os valores de  $\omega_{\text{RBM}}$  observados para os nanotubos semicondutores em feixes e isolados em solução aquosa são os mesmos, dentro da precisão experimental. Entretanto, um desvio da transição óptica para mais baixa energia é observado para os nanotubos em feixes em relação aos nanotubos isolados em solução. Os desvios são diferentes (20 meV até 140 meV) para diferentes nanotubos  $(n, m)$  e o desvio médio é de 70 meV. Estes desvios estão relacionados ao fato de os nanotubos estarem em feixes e também a um forte efeito térmico relacionado ao aquecimento da amostra pelo laser, que causa mudanças nos valores de  $E_i$  obtidos para os nanotubos em feixes. Os valores das frequências e das energias de transição óptica obtidos para os nanotubos em feixes são mostrados na tabela 4.2.

## 4.2 Efeitos Térmicos

Para caracterizar o efeito térmico em diferentes nanotubos  $(n, m)$ , fizemos medidas variando a intensidade do laser na amostra de nanotubos em feixes, usando 8 diferentes linhas de laser. A dependência do espectro dos modos radiais com a intensidade do laser é mostrada na Figura 4.7(a). Podemos observar nesta figura uma variação nas intensidades relativas dos picos quando aumentamos a intensidade do laser, mostrando que o aquecimento da amostra causa mudanças na estrutura eletrônica dos nanotubos.

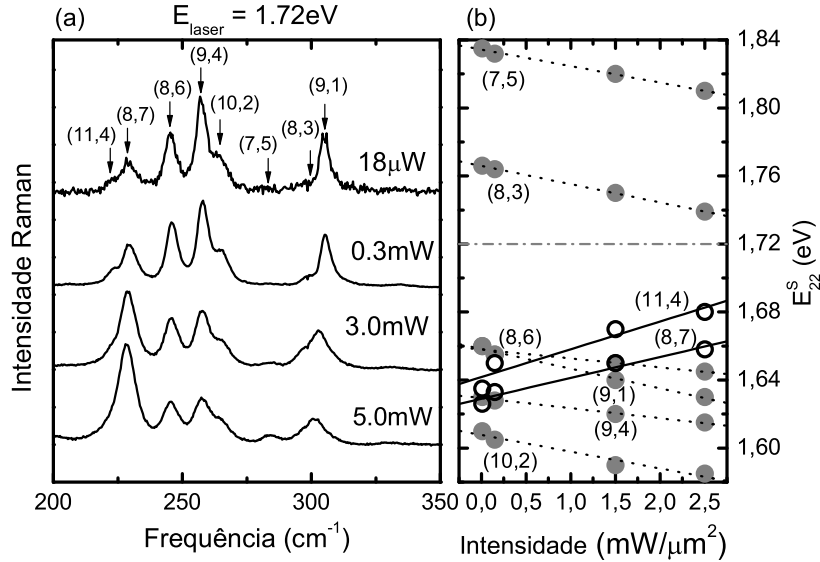
Tabela 4.2: Valores experimentais de  $E_i$ (eV) e  $\omega_{RBM}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtidos para nanotubos de carbono HiPco semicondutores e metálicos para amostras em feixe. A precisão é de  $\pm 20$  meV para  $E_i$  e  $\pm 2$   $\text{cm}^{-1}$  para  $\omega_{RBM}$ . O nanotubo em negrito não foi observado na amostra em solução.

$(n, m)$	$\omega_{RBM}$	$E_2^S$	$E_3^S$	$(n, m)$	$\omega_{RBM}$	$E_1^M$
(6, 4)	336	2,05		(8, 5)	262	2,30
(6, 5)	310	2,11		(8, 8)	218	2,13
(7, 5)	282	1,82		(9, 3)	274	2,25
(7, 6)	262	1,85		(9, 6)	230	2,15
(8, 3)	299	1,75		(9, 9)	195	2,00
(8, 6)	245	1,66		(10, 4)	239	2,14
(8, 7)	229	1,65		(10, 7)	204	2,03
(9, 1)	306	1,66		(10, 10)	185	1,87
(9, 2)	290	2,18		(11, 2)	245	2,13
(9, 4)	257	1,63		(11, 5)	212	2,03
(9, 5)	242	1,83		(12, 3)	218	1,95
<b>(10, 0)</b>	294	2,26		(12, 6)	195	1,84
(10, 2)	265	1,60				
(10, 5)	225	1,54				
(10, 7)	204	2,03				
(10, 10)	185	1,87				
(11, 1)	257	1,98				
(11, 3)	232	1,53				
(11, 4)	222	1,65				
(12, 5)	196		2,54			
(13, 3)	205		2,49			
(14, 1)	206	1,58				
(15, 2) <sup>b</sup>	186		2,41			

<sup>b</sup> Este nanotubo pode ser indicado também como (14, 4).

As mudanças no espectro são reversíveis, indicando que nenhum dano ou decomposição ocorre durante o processo de aquecimento.

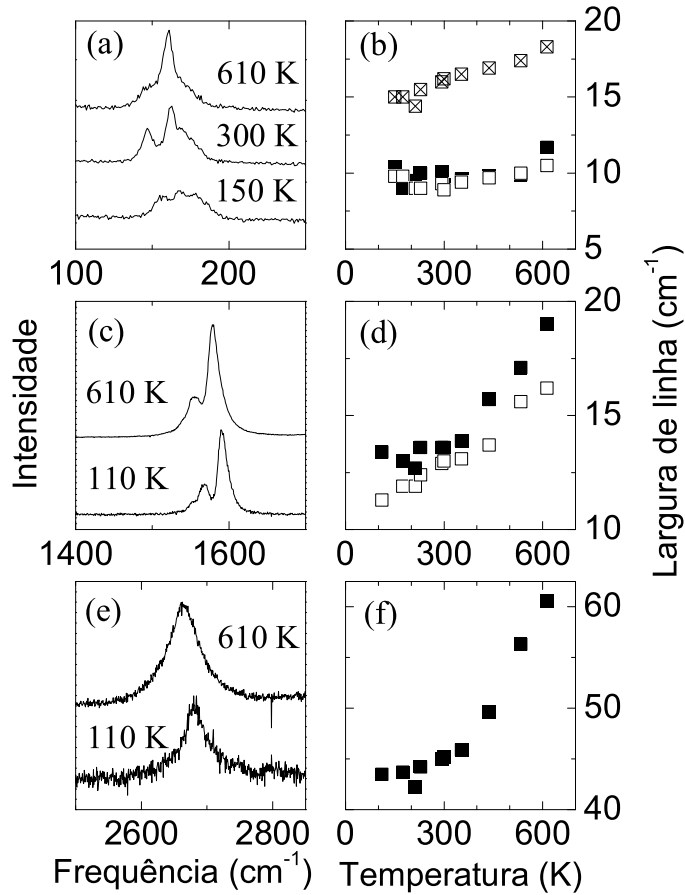
As energias de transição em função da intensidade do laser foram determinadas para cada nanotubo  $(n, m)$ , através das equações 4.3 e 4.1, usando  $\Gamma = 120$  meV. Este valor corresponde à média das larguras das janelas ressonantes obtidas experimentalmente para os nanotubos em feixes. Os resultados para a energia de transição em função da intensidade do laser para cada um dos nanotubos  $(n, m)$  identificados na Figura 4.7(a) são mostrados na Figura 4.7(b). Podemos observar que, quando aumentamos a intensidade do laser, as



**Figura 4.7:** (a) Dependência dos espectros dos RBM para nanotubos HiPco em feixes com a intensidade do laser incidente para uma energia de excitação constante  $E_{\text{laser}} = 1,72 \text{ eV}$ . (b) Dependência das energias de transição com a intensidade do laser. Círculos cinzas e brancos representam nanotubos  $S1$  e  $S2$ , respectivamente.

energias de transição deslocam-se em sentidos opostos para nanotubos semicondutores  $S1$  e  $S2$ , explicando assim as mudanças nas intensidades relativas. Um resultado similar a este é observado com a aplicação de uma tensão uniaxial em feixes de nanotubos [56]. A variação no valor de  $E_i$  (inclinação das retas na Figura 4.7(b)) causada pelo aumento na potência do laser, é maior para nanotubos com menor ângulo quiral. Este efeito pode ser observado pelas linhas associadas aos nanotubos (9,1) e (8,6), que possuem o menor ( $\theta = 5, 2^\circ$ ) e o maior ( $\theta = 25, 3^\circ$ ) ângulo quiral, respectivamente, entre os nanotubos  $S1$  que aparecem na Figura 4.7. O fato das energias de transição se deslocarem em sentidos diferentes para nanotubos  $S1$  e  $S2$  sugere que a distorção trigonal na estrutura eletrônica aumenta com o aumento da temperatura.

Investigamos também efeitos térmicos mantendo a potência do laser constante e variando a temperatura na amostra. Neste caso a amostra estudada consiste de nanotubos em feixes crescidos pelo método arco elétrico, cujo processo de síntese é discutido na seção 5.2.1. As medidas de espalhamento Raman foram realizadas variando a temperatura da



**Figura 4.8:** (a) Espectros dos modos radiais de uma amostra de nanotubos em feixes a temperaturas de 150 K, 300 K e 610 K e (b) dependência da largura de linha com a temperatura, para os picos em 150, 165 e 175  $\text{cm}^{-1}$ , representados por quadrados pretos, brancos e cruzados, respectivamente. (c) Espectros da banda G a 110 K e 610 K e dependência da largura de linha dos picos  $\omega_G^+ \sim 1590$  (quadrado preto) e  $\omega_G^- \sim 1570 \text{ cm}^{-1}$  (quadrado branco) com a temperatura. (e) Espectros da banda G' a 110 K e 610 K e (f) dependência da largura de linha da banda G' com a temperatura [57].

amostra entre 110 e 610K e usando  $E_{\text{laser}} = 2,41 \text{ eV}$ , onde temos ressonância predominantemente com nanotubos semicondutores. A Figura 4.8 mostra os espectros a alta e baixa temperatura para os modos radiais (a), banda G (c) e banda G' (sobretom da banda D) (e). Podemos observar que as frequências diminuem quando a amostra é aquecida devido ao fato das constantes de força ficarem mais fracas com o aumento da tempe-

ratura. A largura de linha dos picos também depende da temperatura como pode ser visto nas Figuras 4.8(b), (d) e (f) para os modos radiais, banda G e banda G', respectivamente. As intensidades relativas dos espectros dos modos radiais varia com a temperatura mostrando que há uma dependência das energias de transição com a temperatura, assim como observado quando variamos a potência do laser incidente.

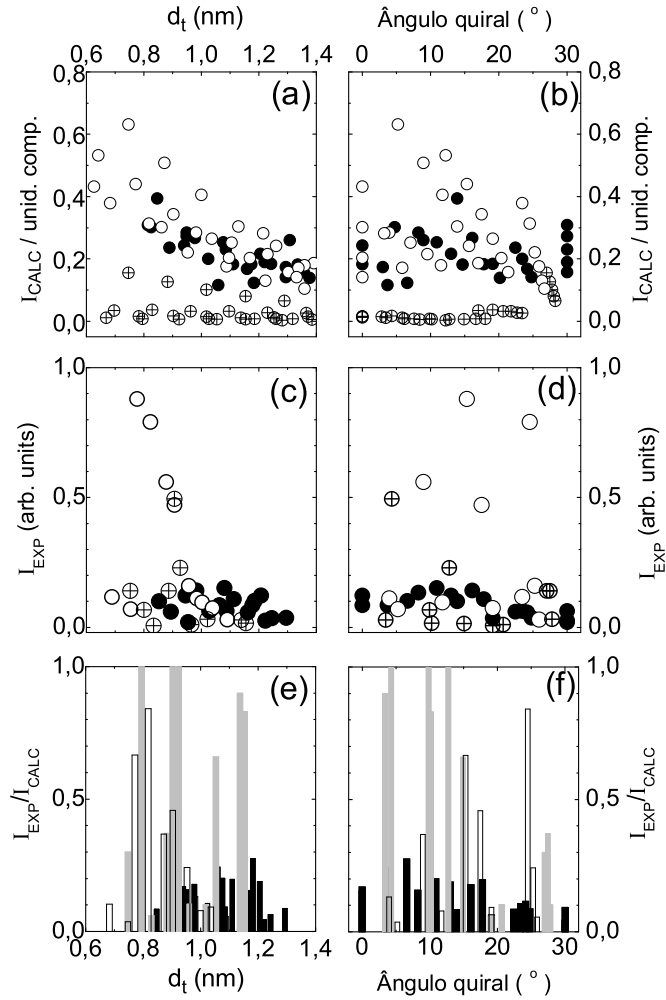
Entretanto, cálculos desenvolvidos por Capaz *et al* [58] mostram que o comportamento diferenciado entre semicondutor S1 e S2 são esperados para variação de tensão uniaxial e não para variações de temperatura. O comportamento previsto para variações de temperatura é que a energia de transição diminua tanto para semicondutores S1 quanto para S2, quando aumenta-se a temperatura, e está de acordo com resultados experimentais em nanotubos suspensos em pilares [59]. Pode ser que o comportamento que observamos seja, na realidade, relacionado a variações de tensão uniaxial nos tubos em feixes, oriundos de efeitos de dilatação térmica causados pelo aquecimento da amostra.

### 4.3 Análise das Intensidades

Para se caracterizar a população de um dado tipo de nanotubo  $(n, m)$  presente na amostra, devemos fazer uma análise das intensidades das janelas ressonantes associadas a cada nanotubo e considerar a dependência da seção de choque do espalhamento Raman com o diâmetro e a quiralidade do nanotubo. A dependência da seção de choque do espalhamento Raman com índices  $(n, m)$  é obtida calculando-se os elementos de matriz elétron-fóton e elétron-fônon da equação 4.3. Essa dependência é calculada na referência [60]. A dependência dos elementos de matriz elétron-fóton com os índices quirais pode ser desprezada. Assim, a dependência da intensidade Raman com os índices  $(n, m)$  dominada pelos elementos de matriz elétron-fônon.

As intensidades calculadas em função do diâmetro e do ângulo quiral [60] são mostradas nas Figuras 4.9(a) e (b). Em geral, a intensidade calculada aumenta com a diminuição do diâmetro e, com relação ao ângulo quiral, sua magnitude é diferentes para semicondutores S1 e S2, sendo geralmente maiores para os nanotubos S1 na transição  $E_2^S$ .

As Figuras 4.9(c) e (d) mostram as intensidades experimentais em função do diâmetro e da quiralidade, respectivamente, para a amostra HiPco em solução. Devemos ressaltar que as intensidades experimentais dependem da população de cada tipo de nanotubo presente na amostra, pois nanotubos em maior abundância apresentarão maior intensidade



**Figura 4.9:** (a) Intensidade Raman de nanotubos de carbono calculadas em função do diâmetro e (b) do ângulo quiral [60]. (c) Intensidade experimental, para a amostra HiPco em solução, em função do diâmetro e (d) do ângulo quiral. (e) Razão entre as intensidades experimentais e calculadas em função do diâmetro e (f) do ângulo quiral. Círculos (barras) pretos, brancos e cruzados representam nanotubos metálicos, semicondutores S1 e S2, respectivamente.

experimental. Para a análise das populações devemos comparar os valores experimentais com cálculos teóricos das intensidades em função dos índices  $(n, m)$ .

Para se obter a população relativa de cada nanotubo específico presente na amostra, devemos dividir as intensidades experimentais pelas intensidades calculadas. Os resulta-



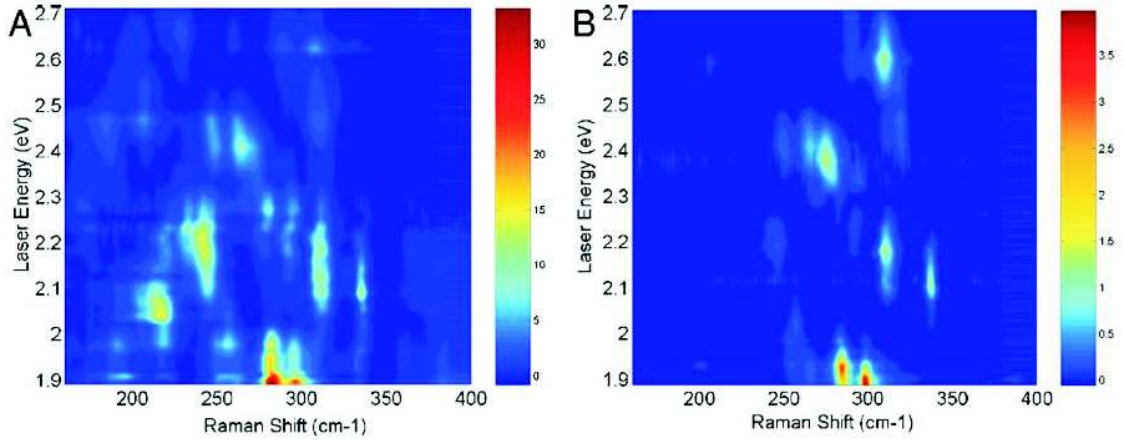
dos das populações em função do diâmetro e do ângulo quiral obtidas a partir do modelo teórico publicado na referência [60] são mostrados nas Figuras 4.9 (e) e (f), respectivamente.

## 4.4 Experimentos com amostras CoMoCAT

Experimentos semelhantes aos descritos nas seções anteriores foram realizados em amostras crescidas pelo método CoMoCAT (catálise de cobalto e molibidênio). As amostras CoMoCAT foram fornecidas pelo Prof. Daniel Resasco da Universidade de Oklahoma, EUA. No método CoMoCAT uma mistura de cobalto e molibidênio a uma razão Co:Mo de 1:2 é usada como catalisador. O material catalisador é aquecido a 500°C e exposto a um fluxo de H<sub>2</sub> e em seguida aquecido a 750°C e exposto a um fluxo de He. Os nanotubos são produzidos por um fluxo de CO puro a uma pressão de 5 atm [61]. Este método produz nanotubos de diâmetros pequenos como acontece no método HiPco, mas uma maior seletividade dos nanotubos produzidos é observada neste método. De acordo com experimentos de fotoluminescência em nanotubos CoMoCAT dispersos em solução, uma alta população de nanotubos (6,5) e (7,5) é observada [62]. Amostras de nanotubos em feixe e dispersas em solução com SDS, crescidas pelo método CoMoCAT foram estudadas neste trabalho. O processo de dispersão das amostras CoMoCAT com SDS é semelhante àquele para as amostras HiPco discutido anteriormente. Assim como descrito anteriormente para a amostra HiPco, foram obtidas as frequências dos modos radiais, as energias de transição, e as intensidades. Foram investigadas também amostras de nanotubos CoMoCAT dispersos em solução com DNA.

Foram feitas medidas do espectro Raman dos modos radiais variando-se a energia de excitação de 1,92 eV até 2,71 eV na amostra sólida e na amostra em solução aquosa com SDS. A Figura 4.10 mostra mapas bi-dimensionais de  $E_{\text{laser}}$  vs.  $\omega_{\text{RBM}}$  obtidos para as amostras CoMoCAT sólida (Fig. 4.10(a)) e em solução com SDS (Fig. 4.10(b)). Para a amostra sólida, é observada a presença de diferentes nanotubos ( $n, m$ ). Porém, quando a amostra é dispersa em solução, apenas alguns tipos de nanotubos são observados preferencialmente. Isto sugere que uma maior seletividade de nanotubos nesta amostra é obtida no processo de dispersão dos nanotubos em solução aquosa.

A identificação dos índices ( $n, m$ ) dos nanotubos presentes na amostra é feita seguindo o procedimento discutido anteriormente para a amostra HiPco. Foram obtidos os valores



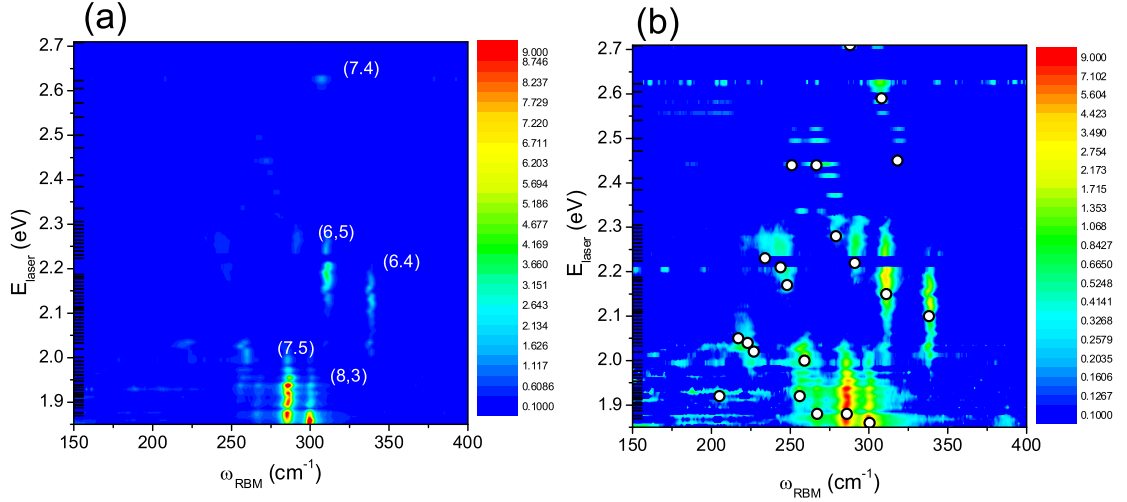
**Figura 4.10:** Mapas bidimensionais de  $E_{\text{laser}}$  vs.  $\omega_{\text{RBM}}$  obtidos para os espectros Raman dos modos radiais de nanotubos CoMoCAT variando-se a energia do laser de 1,90 a 2,71 eV. As figuras (a) e (b) representam a amostra em feixes e a amostra em solução, respectivamente.

experimentais para as frequências, energias de transição óptica, intensidade e larguras de linha do perfil de ressonância. Os resultados obtidos são resumidos na Tabela 4.3. As larguras de linha para a amostra CoMoCat são, em geral, menores do que para a amostra HiPco.

Estudamos também uma amostra de nanotubos CoMoCat dispersos em solução e separados com DNA. A Figura 4.11(a) mostra um mapa bi-dimensional obtido com medidas dos espectros Raman dos modos radiais dessa amostra variando a energia do laser de 1,85 a 2,71 eV. Podemos ver claramente que a intensidade do sinal para os nanotubos (8,3), (7,5) e (6,5) é muito maior do que as intensidades para os outros nanotubos. Entretanto quando colocamos a intensidade em escala logarítmica, observamos a presença de vários outros nanotubos no mapa com intensidades muito mais baixas.

Através da análise das janelas ressonantes, são obtidas as energias de transição associadas a cada modo radial observado, levando assim à identificação dos índices  $(n, m)$ . A tabela 4.3 mostra os resultados obtidos para os nanotubos CoMoCat em solução com SDS e com DNA para os nanotubos semicondutores e metálicos, respectivamente.

Dividindo as intensidades experimentais pelas intensidades calculadas usando o modelo desenvolvido na referência [60], obtemos a população de cada nanotubo específico presente na amostra. A Figura 4.12 mostra as populações dos nanotubos semicondutores e metálicos, respectivamente, em função do diâmetro para as amostras com SDS e com



**Figura 4.11:** Mapa bidimensional obtido para os espectros Raman os modos radiais da amostra de nanotubos dispersos com DNA, variando-se a energia do laser de 1,85 a 2,71 eV. A intensidade é dada pela escala linear de cores em (a) e por uma escala logarítmica em (b). Os pontos em (b) representam os resultados das energias de transição obtidas pela análise dos espectros.

DNA. Observa-se que as amostras possuem uma grande quantidade relativa de nanotubos (6,5) e (7,5) e que as amostras com SDS e com DNA apresentam quantidades semelhantes de cada nanotubo semicondutor. Para os nanotubos metálicos na amostra com SDS, é observada uma diminuição da população com o aumento do diâmetro do nanotubo. Além disso, é observada uma predominância significativa do nanotubo metálico (7,4), que não foi observado na amostra HiPco. Na amostra com DNA é observada uma menor quantidade de nanotubos metálicos, e diferentemente da amostra com SDS, não é observada nenhuma dependência da população com o diâmetro do nanotubo, como pode ser visto na Figura 4.12.

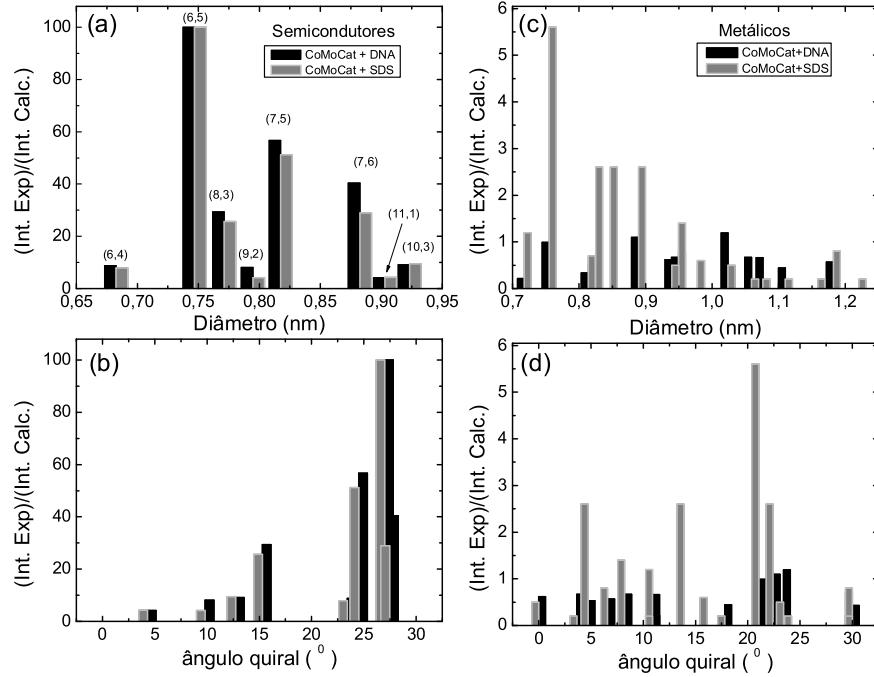
## 4.5 Conclusões

Foram obtidas as energias de transição óptica ( $E_i$ ) e as frequências dos modos radiais ( $\omega_{\text{RBM}}$ ) para 49 nanotubos diferentes, incluindo 28 semicondutores e 18 metálicos.

Tabela 4.3: Valores experimentais das energias (eV), frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) e intensidades (normalizadas para um valor 100 para o mais intenso) para as amostras em solução dispersas com SDS e com DNA, respectivamente. A tabela acima refere-se aos nanotubos semicondutores e a tabela abaixo refere-se aos nanotubos metálicos.

$(n, m)$	SDS			DNA		
	$E_2^S$	$\omega_{\text{RBM}}$	$I_{\text{RBM}}^{\text{Exp}}$	$E_2^S$	$\omega_{\text{RBM}}$	$I_{\text{RBM}}^{\text{Exp}}$
(6, 4)	2,09	337	21,9	2,10	338	21,2
(6, 5)	2,18	309	42,5	2,15	311	36,1
(7, 5)	1,88	284	85,7	1,88	286	83,3
(7, 6)	1,90	266	7,0	1,89	267	8,3
(8, 3)	1,87	299	100,0	1,85	300	100,0
(9, 2)	2,23	291	4,3	2,22	291	7,1
(10, 3)	1,90	254	6,0	1,92	256	5,8
(11, 1)	2,00	259	6,3	2,03	259	5,3
$(n, m)$	$E_1^M$	$\omega_{\text{RBM}}$	$I_{\text{RBM}}^{\text{Exp}}$	$E_1^M$	$\omega_{\text{RBM}}$	$I_{\text{RBM}}^{\text{Exp}}$
(6, 6)	2,69	288	5,65	2,71	288	2,42
(7, 4)	2,58	308	31,75	2,59	308	4,92
(7, 7)	2,43	250	4,32	2,44	251	1,92
(8, 2)	2,45	318	10,86	2,45	318	1,67
(8, 5)	2,47	265	9,68	2,44	267	3,5
(9, 3)	2,35	274	12,98			
(9, 6)	2,23	233	1,14	2,23	234	2,58
(9, 9)	2,03	198	0,41			
(10, 1)	2,28	280	21,62	2,28	279	3,75
(10, 4)	2,20	242	2,79			
(11, 2)	2,19	245	8,54	2,21	244	3,67
(11, 5)	2,06	215	0,57	2,05	217	1,25
(12, 0)	2,16	247	3,43	2,17	248	3,75
(12, 3)	2,04	220	0,92	2,04	223	1,25
(13, 1)	2,02	224	1,08	2,02	227	3,33
(14, 2)	1,92	202	3,43	1,92	205	2,25

Comparando os resultados experimentais  $E_i$  vs.  $\omega_{\text{RBM}}$  com resultados teóricos  $E_i$  vs.  $d_t$  foi possível obter os índices  $(n, m)$  associados a aos 49 nanotubos observados e, a partir daí, obter uma relação empírica entre a  $\omega_{\text{RBM}}$  vs.  $d_t$  [63], que posteriormente foi corrigida considerando a dependência com a quiralidade [28]. O resultado obtido aqui para os nanotubos semicondutores está de acordo com o obtido previamente para esses nanotubos por fotoluminescência [22]. Entretanto a nossa técnica permitiu observar



**Figura 4.12:** Dependência da população com o diâmetro e ângulo quiral para nanotubos CoMoCAT dispersos em solução com SDS (barras cinza) e com DNA (barras pretas).

também os nanotubos metálicos. É importante ressaltar que para os nanotubos metálicos só foi observada a transição óptica associada à singularidade de energia mais baixa.

Para o mesmo nanotubo  $(n, m)$  a janela ressonante é alargada e deslocada para energia mais baixa para a amostra em feixe quando comparada com a amostra em solução. Aumentando a potência do laser incidente sobre a amostra sólida, as energias  $E_2^S$  são deslocadas para valores mais baixos em nanotubos do tipo  $S1$ , e para valores mais altos em nanotubos do tipo  $S2$ .

Comparando as intensidades experimentais das janelas ressonantes com cálculos teóricos da seção de choque, onde é considerada a dependência do acoplamento elétron-fônon com  $(n, m)$  [60], obtemos a população de cada tipo de nanotubo presente nas amostras HiPco e CoMoCAT [64]. Observamos que a amostra CoMoCAT dispersa com DNA apresenta uma quantidade de nanotubos metálicos menor do que a amostra CoMoCAT dispersa com SDS. Isso mostra que dependendo do tipo de surfactante, seletividades

diferentes dos nanotubos presentes na amostra podem ser observadas.

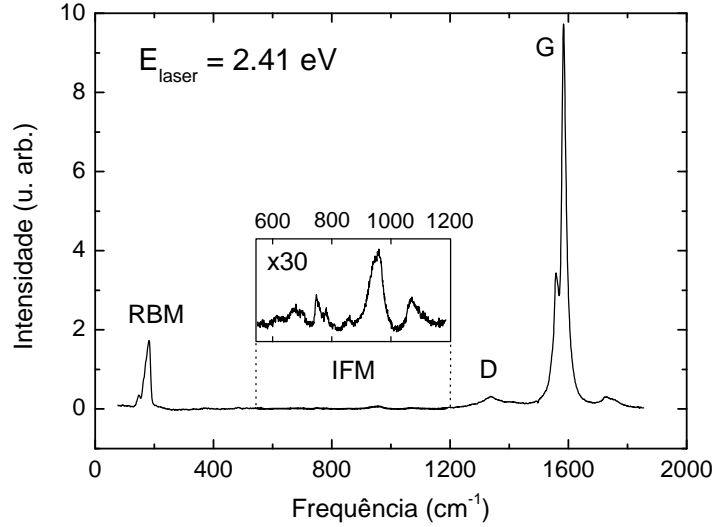
# Capítulo 5

## Dispersão dos Modos de Frequência Intermediária

### 5.1 Introdução

Além dos modos Raman de nanotubos de carbono discutidos nos capítulos anteriores (modos radiais, bandas G e D) existe uma região no espectro entre 600–1100  $\text{cm}^{-1}$  que apresenta uma estrutura complexa de picos pouco intensos, até então pouco estudada. Por aparecerem no intervalo de frequências entre os modos radiais e as bandas D e G, denominamos estes por modos de frequência intermediária (IFM). A Figura 5.1 mostra o espectro Raman, obtido com  $E_{\text{laser}} = 2,41$  eV, de uma amostra de feixes de nanotubos de carbono. Os modos intermediários (IFM) aparecem em destaque, com a intensidade multiplicada por 30, mostrando como esses modos são muito menos intensos do que os outros mais investigados.

Embora a espectroscopia Raman venha sendo muito usada no estudo de nanotubos de carbono, existem poucos trabalhos experimentais [11, 65, 66, 67] e teóricos [68, 69] que se dedicam ao estudo dos modos intermediários. De acordo com resultados teóricos obtidos pelos métodos de *zone folding* [37] e *ab-initio* [38], alguns modos ativos em Raman são previstos nesta região de frequência. Resultados teóricos também mostram que vários outros modos intermediários são previstos para nanotubos de comprimento pequeno, ( $< 50$  nm) [68, 69]. Foi proposto que o efeito de tamanho finito desaparece para nanotubos com comprimento maior que 50 nm e somente picos fracos em torno de  $\sim 860$   $\text{cm}^{-1}$  são previstos nessa região espectral [68, 69]. No primeiro estudo experimental dos



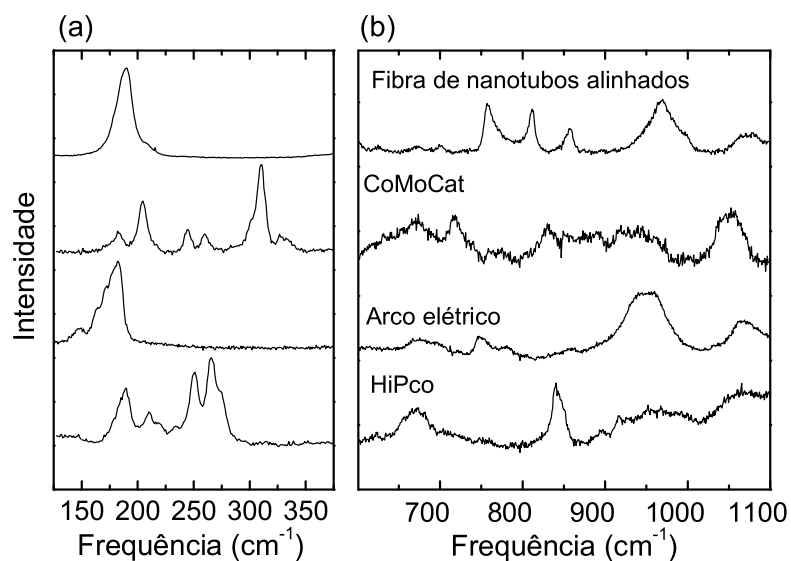
**Figura 5.1:** Espectro Raman completo obtido com  $E_{\text{laser}} = 2,41$  eV em uma amostra de arco elétrico. Os modos intermediários aparecem dentro do retângulo com a intensidade multiplicada por 30.

modos intermediários, foi observada a presença de vários picos de intensidade muito baixa nessa região de frequência, em número maior do que o previsto teoricamente no espectro Raman de primeira ordem [11]. Posteriormente, observou-se que os modos intermediários apresentam uma dispersão da frequência em função da energia do laser [67]. Foi ainda observado nesse mesmo trabalho a presença de um pico não dispersivo em  $\sim 860$   $\text{cm}^{-1}$ , previsto no espectro Raman de primeira ordem. De acordo com esse trabalho, os picos com frequência acima e abaixo desse valor apresentam uma dependência linear em relação à energia de excitação. A dispersão observada é positiva para os picos acima de  $\sim 860$   $\text{cm}^{-1}$  e negativa para os picos abaixo desta frequência. No entanto, o fenômeno físico responsável pela origem e dispersão destes picos não foi explicado na referência [67]. Com o objetivo de resolver esta questão, realizamos neste trabalho um estudo detalhado dos modos de frequência intermediária dos nanotubos de carbono através de experimentos de espalhamento Raman ressonante usando várias energias de laser, em amostras com distribuições de diâmetros distintas e sintetizadas por diferentes métodos.

A Figura 5.2(a) mostra os espectros Raman dos modos radiais e (b) os correspondentes espectros dos modos intermediários obtidos em quatro diferentes amostras de na-



notubos em feixes. Todos os espectros foram obtidos usando a mesma energia de excitação  $E_{\text{laser}} = 2,41 \text{ eV}$ . É possível ver claramente nesta figura que os espectros são completamente diferentes de uma amostra para outra. Esta mudança deve-se ao fato de que o espectro Raman dos modos intermediários depende da distribuição de diâmetros dos nanotubos presentes em cada amostra e possivelmente também da presença de defeitos nos nanotubos. Para entender a dependência com a distribuição de diâmetros, realizamos um estudo detalhado nas amostras crescidas pelos métodos de arco elétrico e HiPco, que apresentam distribuições de diâmetro  $(1,5 \pm 0,3) \text{ nm}$  e  $(1,0 \pm 0,3) \text{ nm}$ , respectivamente. Vamos mostrar, ao longo deste capítulo, que o estudo desta região do espectro Raman fornece muitas informações importantes sobre o caráter unidimensional da estrutura eletrônica e de fônons dos nanotubos de carbono, complementares àquelas obtidas nas outras regiões do espectro.

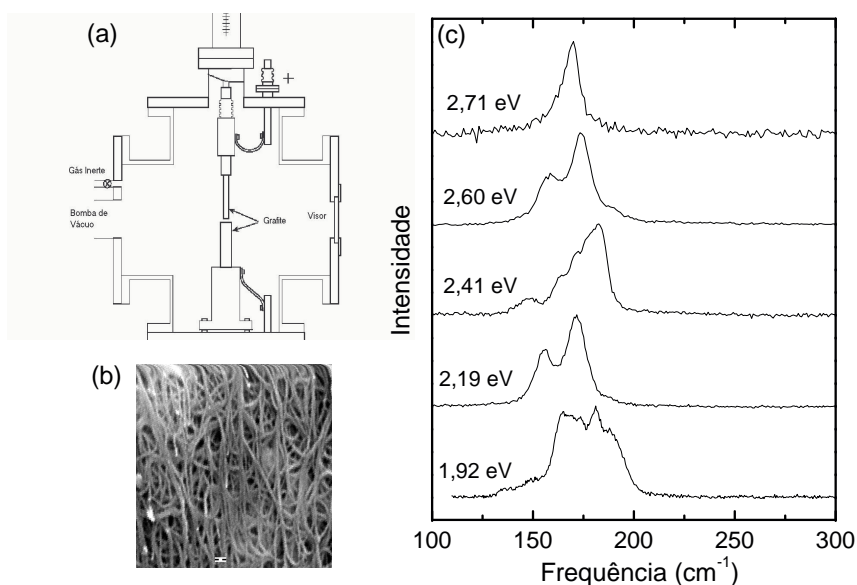


**Figura 5.2:** Espectro Raman dos modos radiais (a) e dos modos intermediários (b) para quatro diferentes amostras de nanotubos de carbono, obtidos com energia de excitação  $E_{\text{laser}} = 2,41 \text{ eV}$ .

## 5.2 Experimentos em amostras sintetizadas pelo método do arco elétrico

### 5.2.1 Síntese da amostra

Na síntese por arco elétrico, um plasma de átomos de carbono é formado, dentro de uma câmara com uma atmosfera inerte, pela passagem de uma alta corrente elétrica ( $> 100$  A) entre dois eletrodos de grafite. O grafite é vaporizado devido à alta temperatura do arco formado entre os eletrodos e o vapor de carbono, ao resfriar-se, condensa-se formando os nanotubos. Sintetizamos uma amostra por este método mantendo a câmara em uma atmosfera de Hélio à pressão de 350 mbar.



**Figura 5.3:** (a) Câmara para síntese de nanotubos por arco elétrico. (b) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra crescida por arco elétrico. (c) Espectros Raman dos modos radiais desta amostra obtidos com cinco energias de excitação diferentes.

A Figura 5.3(a) mostra de forma esquemática a câmara usada em nosso processo de síntese de nanotubos de carbono pelo método de arco elétrico. Os eletrodos de grafite foram preenchidos axialmente com Ni (2,1%) e Co (2,1%) como catalisadores. Com a

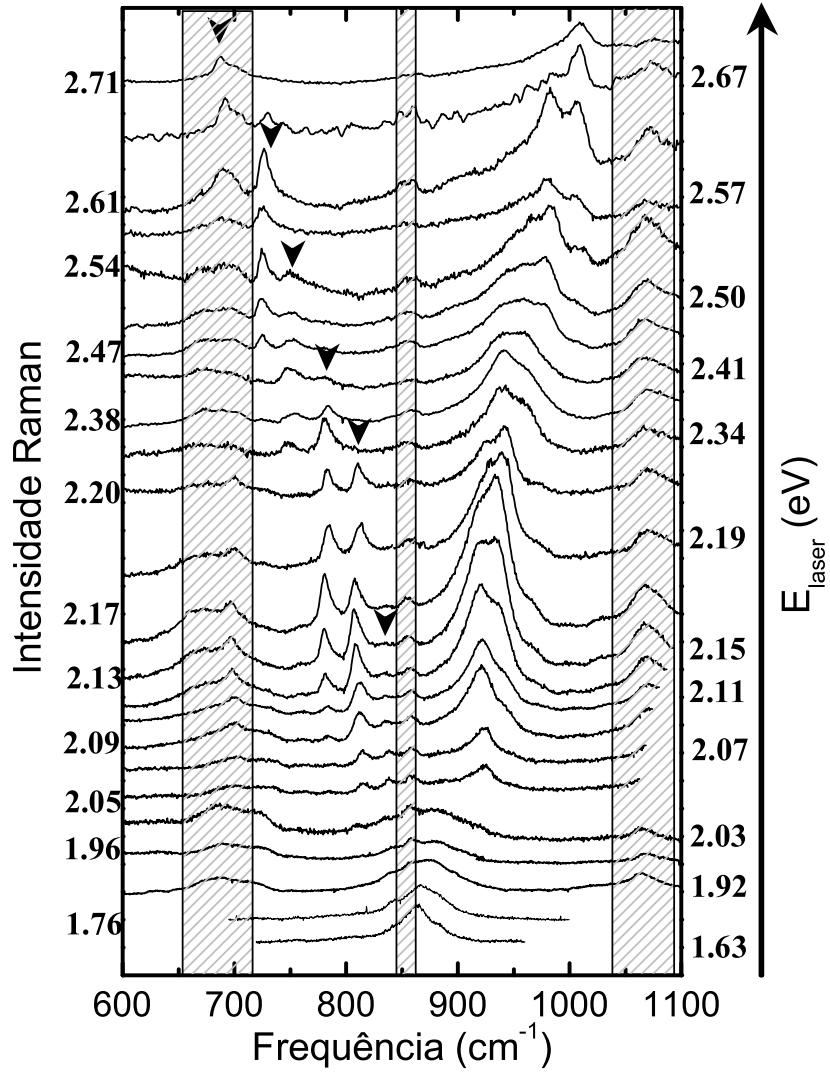
aplicação de uma corrente elétrica de 100 A entre os eletrodos, feixes de nanotubos de carbono são produzidos dentro da câmara. A amostra que produzimos foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia Raman. A Figura 5.3(b) mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura onde é possível observar os feixes de nanotubos formados na amostra. Os espectros Raman dos modos radiais obtidos com cinco energias de excitação são mostrados na Figura 5.3(c). Através das frequências dos modos radiais ( $130\text{--}220\text{ cm}^{-1}$ ) e usando a relação entre a frequência dos modos radiais e o diâmetro dos nanotubos (Eq. 3.19) obtemos a distribuição de diâmetros da amostra com  $d_t \approx (1,5 \pm 0,3)\text{ nm}$ .

## 5.2.2 Medidas dos modos de frequência intermediária

Usando um sistema de lasers sintonizáveis (laser de corante, Ti:Safira e Ar:Kr), foram feitas medidas de espalhamento Raman ressonante dos modos de frequência intermediária na amostra de nanotubos descrita acima. O sistema de laser sintonizáveis produz uma variação quase contínua da energia de excitação, permitindo assim a obtenção de informações detalhadas sobre a evolução do espectro com a variação da energia de excitação.

A Figura 5.4 mostra os espectros dos modos intermediários obtidos com diferentes energias de laser entre 1,62 e 2,71 eV. Observa-se que o espectro dos modos intermediários é fortemente dependente da energia do laser. As regiões hachuradas na figura ( $\sim 685, 860$  e  $1050\text{ cm}^{-1}$ ) representam picos não dispersivos que estão presentes em todos os espectros. Uma análise detalhada revela a presença de outros picos que, à medida que variamos a energia do laser, aparecem, aumentam de intensidade e diminuem até desaparecerem, porém mantendo a frequência constante. Este comportamento é observado para os seis picos indicados pelas setas, cujas frequências são 836, 810, 780, 750, 720 e  $689\text{ cm}^{-1}$ . Podemos ver isto claramente observando-se, por exemplo, os picos em 780 e  $810\text{ cm}^{-1}$  que aparecem, respectivamente, nos intervalos 2,10–2,40 eV e 2,05–2,35 eV. Pela análise da forma de linha dos espectros, observamos ainda a presença de seis picos acima de  $\sim 860\text{ cm}^{-1}$  que apresentam o mesmo tipo de comportamento. As frequências observadas para estes picos são 882, 903, 925, 954, 984 e  $1007\text{ cm}^{-1}$ .

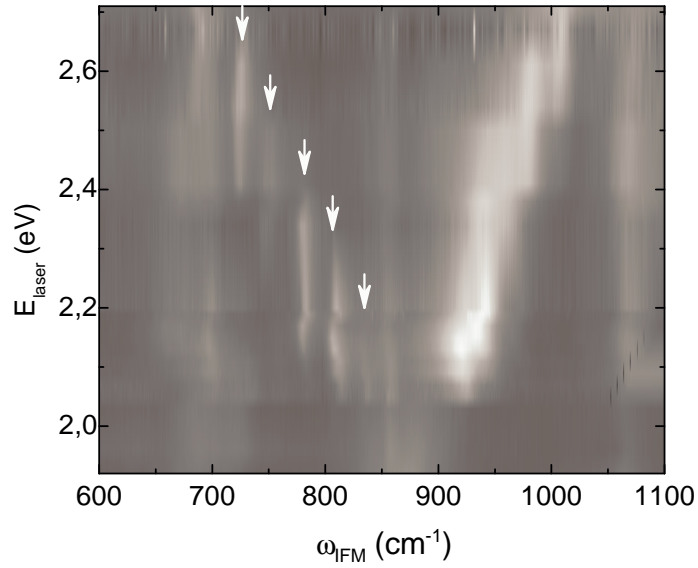
O comportamento discutido acima pode ser observado claramente na Figura 5.5 onde é mostrado um mapa bi-dimensional representando os espectros mostrados na figura anterior. Nesta Figura a escala de cinza representa as intensidades dos picos, sendo as regiões mais claras as de maior intensidade. Podemos ainda observar nesta figura a



**Figura 5.4:** Espectros Raman dos modos de frequência intermediária obtidos com 24 valores diferentes de  $E_{\text{laser}}$ . Os valores de  $E_{\text{laser}}$  (em eV) são indicados na figura.

presença de uma “dispersão discreta”, na forma de degraus, ao invés de uma dispersão contínua como proposta anteriormente [67]. Esta “dispersão discreta” não está associada à média dos picos e não aos picos individuais que são de fato não dispersivos. A média dos picos com frequência acima do modo não dispersivo em  $\sim 860 \text{ cm}^{-1}$  apresentam “dispersão”

positiva, enquanto que os picos abaixo dessa frequência apresentam “dispersão” negativa. Só foi possível observar esta dispersão na forma de degraus através de uma variação quase contínua da energia do laser de excitação pois assim temos  $\Delta E_{\text{laser}} \ll \Delta E_{\text{degrau}}$ .



**Figura 5.5:** Mapa bi-dimensional obtido a partir dos espectros Raman dos modos de frequência intermediária. As regiões claras representam maiores intensidades.

Os resultados experimentais apresentados acima nos levam a duas perguntas fundamentais: qual é a origem dos modos intermediários? E qual o fenômeno físico que leva a este comportamento dispersivo incomum na forma de degraus? Vamos, nas seções seguintes, discutir argumentos físicos que respondem a estas perguntas.

### 5.3 Discussão dos resultados

Como discutido anteriormente, o sinal Raman de nanotubos é observado predominantemente quando a energia de excitação  $E_{\text{laser}}$  está bem próxima da energia  $E_i$  de uma transição óptica. A Figura 5.6 mostra as energias de transição ópticas em função do diâmetro do nanotubo, calculadas pelo método *tight-binding* de primeiros vizinhos para

os intervalos de energia de laser e diâmetro dos nanotubos usados no nosso experimento.<sup>1</sup> Podemos observar na Figura 5.6 que estamos na condição de ressonância com as transições ópticas  $E_3^S$  e  $E_4^S$  dos nanotubos semicondutores. Como a amostra possui uma distribuição de diâmetros e de ângulos quirais quase contínua, e como as frequências Raman refletem esta distribuição, as dependências dos espectros Raman com  $E_{\text{laser}}$  são, em geral, caracterizadas por uma variação suave e contínua das formas espectrais. Portanto, de acordo com a Figura 5.6, seria esperada a observação de mais de 50 nanotubos semicondutores se a ressonância simples com as transições ópticas de todos os nanotubos presentes na amostra fosse considerada [48]. Entretanto, apenas um pequeno número de picos na região dos modos intermediários é observado na Figura 5.5. A observação de picos com frequências distintas, ao invés de uma mudança contínua e suave na forma de linha, como é observado para os perfis dos modos radiais, não pode ser explicada considerando somente a condição de ressonância  $E_i = E_{\text{laser}}(\pm E_{\text{fônon}})$ . Sendo assim, o comportamento descrito na Figura 5.5 está relacionado com a observação seletiva de um sub-conjunto de nanotubos específicos pertencente ao conjunto de todos os nanotubos presentes na amostra. Devemos então discutir a origem do processo seletivo que leva à dispersão discreta dos modos intermediários.

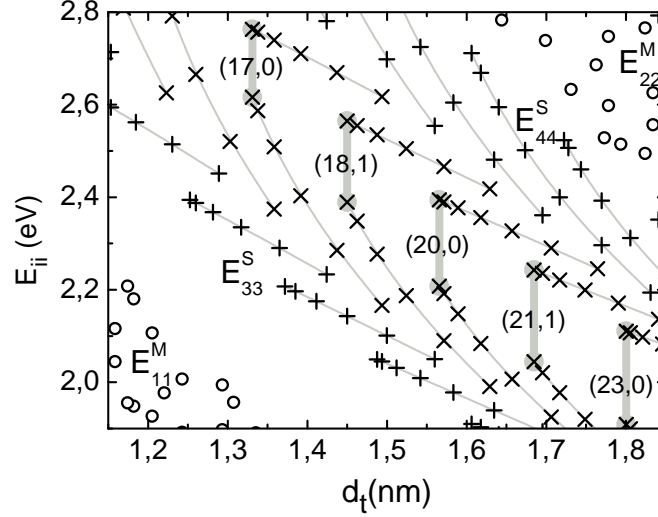
### 5.3.1 Origem dos modos intermediários

Normalmente, em um processo Raman ressonante, ou o fóton incidente ou o fóton espalhado conecta estados eletrônicos associados às singularidades de van Hove nas bandas de valência e de condução. Entretanto, um caso muito especial ocorre quando o elétron excitado para o estado associado a uma singularidade de van Hove  $E_i$  é espalhado por um fônon para o estado associado a outra singularidade de van Hove  $E_{i'}$ . Neste processo, que é mostrado esquematicamente na Figura 5.7, um par elétron-buraco é criado pelo fóton incidente no estado eletrônico  $E_i$ , e o elétron é espalhado por um fônon de simetria  $\mathbf{E}_\mu$ , com vetor de onda  $q$  e energia  $E_{F1}$ , para o estado  $E_{i'} = E_{i\pm\mu}$ . O elétron é então espalhado de volta para o estado  $E_i$  por outro fônon de simetria  $\mathbf{E}_\mu$  com vetor de onda  $-q$  e energia  $E_{F2}$ , e um fóton espalhado é emitido após a recombinação elétron-buraco em  $E_i$ .

Considerando que a energia do fônon é pequena comparada com a diferença de

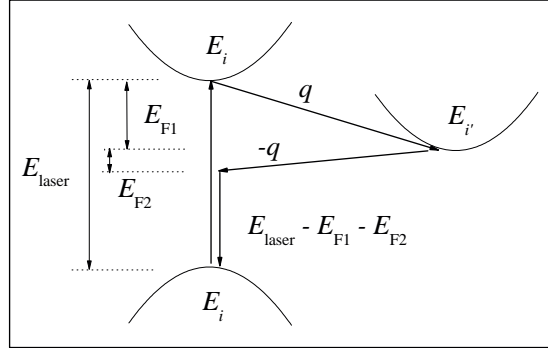
---

<sup>1</sup>Por simplicidade consideramos aqui o modelo *tight binding* mais simples e no final do capítulo, onde expandimos o modelo que explica os modos intermediários, consideraremos o modelo *tight-binding* estendido.



**Figura 5.6:** Energias de transição em função dos diâmetros dos nanotubos, calculados pelo método *tight binding* de primeiros vizinhos [12], considerando o intervalo de energias de laser e de diâmetros dos nanotubos usados no experimento. Nanotubos de mesmo  $2n + m$  estão conectados por finas linhas cinzas. Os nanotubos do tipo S1 de menor ângulo quiral estão indicados, e suas energias  $E_3^S$  e  $E_4^S$  conectadas por linhas cinza grossas.

energia entre os estados eletrônicos  $E_i$  e  $E_{i'}$ , os nanotubos com valores de  $E_i$  e  $E_{i'}$  mais próximos em energia são os que apresentam maior probabilidade para que ocorra este tipo especial de processo de espalhamento. Em nosso experimento, o espalhamento Raman ocorre nos intervalos de energias de  $E_3^S$  e  $E_4^S$  e, neste caso, o processo de espalhamento ocorre para os nanotubos da classe S1, onde os estados  $E_3^S$  e  $E_4^S$  estão mais próximos em energia. A Figura 5.8(a) mostra o contorno de equi-energia  $E = 2,3$  eV em torno do ponto K da zona de Brillouin do grafite 2D, assim como as linhas de corte obtidas pela quantização dos vetores de onda para um nanotubo zigzag (20,0) da classe S1, que tem diâmetro próximo do diâmetro médio dos nanotubos da amostra. As singularidades de van Hove nos estados eletrônicos  $E_3^S$  e  $E_4^S$  originam-se das linhas de corte  $\mu_3 = 12$  e  $\mu_4 = 15$ , nos pontos  $k_3$  e  $k_4$ , respectivamente. Esta figura mostra que os estados  $E_3$  e  $E_4$  só podem ser conectados por fônons de simetria  $E_{3g}$  ( $\mu_{\text{fônons}} = \mu_4 - \mu_3$ ) que, devido às regras de seleção, não podem ser observados em um processo Raman de primeira ordem [83, 82]. A simetria  $E_{\mu g}$  (ou  $E_{\mu}$  no caso dos nanotubos aquirais) de um fônon é determinada pelo número de nós das vibrações em torno da circunferência do nanotubo,  $\mu = 1, 2, 3, \dots$  para

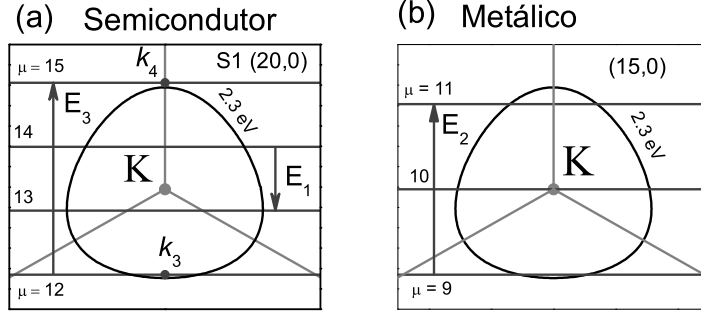


**Figura 5.7:** Representação esquemática do espalhamento Raman de segunda ordem responsável pela origem dos modos intermediários.

2,4,6... nós. Fônons de simetria  $E_3$  podem ser observados somente em um processo de espalhamento de segunda ordem, que envolve dois fônons ou um fônon e um defeito. Em um processo de espalhamento de segunda ordem, são observados picos com frequências que correspondem à soma e à diferença de frequências dos fônons. A observação de picos finos no espectro Raman de segunda ordem é comum em espectroscopia molecular mas não ocorre comumente em espectroscopia no estado sólido, uma vez que um grande número de combinações é possível, e a média sobre todas as combinações permitidas leva apenas a bandas largas no espectro. No caso dos modos intermediários, picos finos no espectro de segunda ordem podem ser observados devido a alta seletividade dos vetores de onda que participam do processo ressonante.

Vamos explicar os modos intermediários considerando um processo de segunda ordem envolvendo a combinação de um fônon óptico e um fônon acústico na zona de Brillouin do grafite. Os modos intermediários que levam à dispersão discreta positiva podem ser explicados considerando a criação de um fônon óptico e a de um fônon do tipo “acústico”. Por outro lado, os modos intermediários que apresentam dispersão discreta negativa são explicados considerando a criação de um fônon óptico e a destruição de um fônon do tipo “acústico”. O que chamamos aqui de fônon do tipo acústico é um fônon originado do ramo acústico do grafite 2D que torna-se um fônon óptico no caso do nanotubo quando são aplicadas as linhas de corte e o *zone-folding* nesse ramo. Após feita esta ressalva, trataremos este fônon simplesmente por fônon acústico. A equação que descreve a combinação





**Figura 5.8:** Representação esquemática para as transições eletrônicas mediadas por fônons, onde são mostradas as linhas de corte e curvas de equi-energias em 2,3 eV para (a) um nanotubo zigzag (20,0) da classe  $S1$  e (b) um nanotubo metálico (15,0).

descrita acima pode ser escrita como

$$\omega_{\text{IFM}}^{\pm} = \omega_{\text{O}}^{\pm} \pm \omega_{\text{A}} \quad (5.1)$$

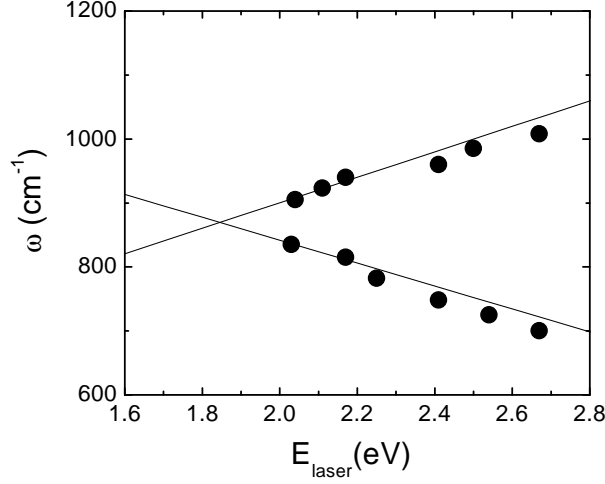
onde  $\omega_{\text{O}}$  é a frequência do fônon óptico e  $\omega_{\text{A}}$  é a frequência do fônon acústico.

A escolha de um fônon acústico se deve à sua alta dispersão que descreve bem a dispersão discreta observada experimentalmente, como pode ser visto na Figura 5.9, que mostra os valores de energia onde cada um dos picos associados aos modos intermediários mostrados na Figura 5.4 apresenta maior intensidade. Esses pontos podem ser ajustados por uma combinação de dois ramos de fônons do grafite de acordo com a equação 5.1. As duas curvas obtidas considerando a soma e a diferença dos ramos ópticos e acústicos são também mostradas na Figura 5.9. A análise da dependência da frequência dos modos intermediários com  $E_{\text{laser}}$  mostra que:

$$\frac{\Delta\omega_{\text{IFM}}^{-}}{\Delta E_{\text{laser}}} \sim -220\text{cm}^{-1}/\text{eV} \quad \text{e} \quad \frac{\Delta\omega_{\text{IFM}}^{+}}{\Delta E_{\text{laser}}} \sim 180\text{cm}^{-1}/\text{eV}. \quad (5.2)$$

A diferença na magnitude da dispersão é devido à pequena dispersão do fônon óptico ( $\Delta\omega_{\text{O}}/\Delta E_{\text{laser}} \sim -20\text{cm}^{-1}/\text{eV}$ ), e a inclinação média ( $\Delta\omega_{\text{A}}/\Delta E_{\text{laser}} \sim 200\text{cm}^{-1}/\text{eV}$ ) dá a dispersão do fônon acústico.

A Figura 5.10(a) representa de forma esquemática a dispersão de dois ramos de fônons do grafite 2D (um acústico e um óptico) onde são indicadas as direções dos vetores de onda dos fônons perpendicular ( $q_{\perp}$ ) e paralelo ( $q_{\text{1D}}$ ) ao eixo do nanotubo. Como mostra



**Figura 5.9:** Frequências dos modos intermediários em função da energia do laser onde eles se tornam mais intensos (pontos pretos) e curvas obtidas pelo ajuste dos pontos experimentais. A inclinação das curvas corresponde à combinação de dois ramos de fônons do grafite 2D, um óptico e um acústico.

a Figura 5.10, a estrutura uni-dimensional do nanotubo, que dá origem às linhas de corte, faz com que o vetor de onda perpendicular ao eixo do nanotubo ( $q_{\perp}$ ) seja quantizado.

Se considerarmos um nanotubo desenrolado, é possível associar ao modo de simetria  $E_{3g}$  (ou  $E_3$ ) um vetor de onda  $q_{\perp}$  perpendicular ao eixo do nanotubo, dado por

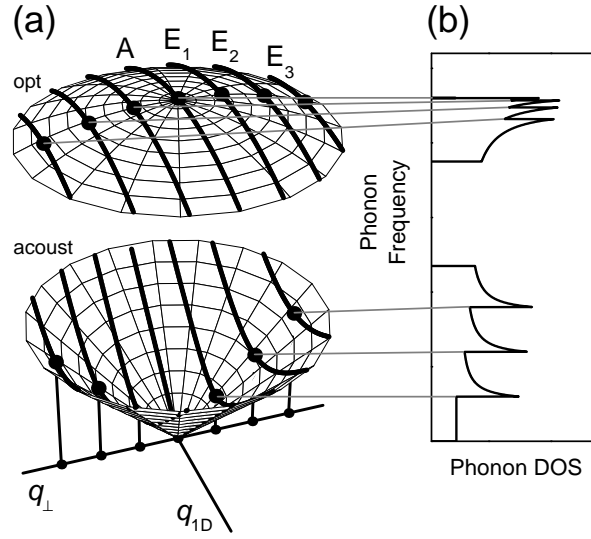
$$q_{\perp} = 2\pi/\lambda = 6/d_t, \quad (5.3)$$

uma vez que os modos de simetria  $E_{3g}$  ou  $E_3$  possuem seis nós, o que corresponde a três comprimentos de onda  $\lambda$  completos ao longo da direção circunferencial ( $\lambda = C_h/3 = \pi d_t/3$ ). O comportamento dispersivo do fônon acústico pode ser descrito como uma função de  $q_{\perp}$  pela relação

$$\omega_{\mathcal{A}} = v_{\mathcal{A}} q_{\perp}, \quad (5.4)$$

onde  $v_{\mathcal{A}}$  é a velocidade do fônon acústico, que pode ser obtida experimentalmente derivando-se a equação 5.4 em relação à energia, ou seja:

$$\frac{\partial \omega_{\mathcal{A}}}{\partial E} = v_{\mathcal{A}} \frac{\partial q_{\perp}}{\partial E}. \quad (5.5)$$



**Figura 5.10:** Esquema para a dispersão de fônons para um ramo óptico e um acústico do grafite 2D próximo do ponto  $\Gamma$ . As linhas de corte representam os vetores de onda 1D permitidos para um dado nanotubo. A simetria para cada linha de corte é indicada no alto da figura. (b) Densidade de estados de fônons, mostrando as singularidades de van Hove em  $q_{1D} = 0$ .

O termo da esquerda na equação 5.5 corresponde à dispersão do fônon acústico ( $\Delta\omega_A/\Delta E_{\text{laser}}$ ) obtida experimentalmente. Para encontrar o diferencial no termo da direita na equação 5.5 vamos usar a aproximação linear entre  $E_i$  e  $1/d_t$  para os nanotubos de carbono obtida no capítulo 1, ou seja:

$$E_i = \frac{2N\gamma_0 a_{C-C}}{d_t} \quad (5.6)$$

onde  $N = 1, 2, 3, 4, \dots$  para  $E_1^S, E_2^S, E_1^M, E_3^S, \dots$  respectivamente. No nosso caso, consideramos a ressonância com  $E_4^S$ , e neste caso  $N = 5$ . A partir das equações 5.3 e 5.6 obtemos o diferencial no termo da direita da equação 5.5 e assim encontramos o valor de  $v_A$ , dado por:

$$v_A = \frac{5}{3}\gamma_0 a_{C-C} \frac{\Delta\omega_A}{\Delta E} = 137 \text{ nm cm}^{-1}. \quad (5.7)$$

Multiplicando-se este resultado por  $2\pi c \times 10^{-9}$ , onde  $c$  é a velocidade da luz em cm/s, obtemos o valor de  $v_A$  em m/s, assim,  $v_A \approx 2,6 \times 10^4 \text{ m/s}$ . O valor obtido  $v_A \approx 2,6 \times 10^4 \text{ m/s}$  está próximo da velocidade do som no grafite  $v_{\text{graf}} = 2,1 \times 10^4 \text{ m/s}$  [14], sendo a diferença entre os dois valores devido ao fato de não havermos considerado na equação 5.6 o efeito de distorção trigonal que leva as energias  $E_4^S$  dos nanotubos da classe  $S1$  para

valores mais baixos.

O fônon óptico tem uma pequena dispersão negativa e sua frequência pode ser escrita como  $\omega_{\mathcal{O}}^{\pm} = \omega_0^{\pm} - v_0 q_{\perp}$ . Assim, os dados experimentais são ajustados pela equação

$$\omega_{\text{IFM}}^{\pm} = \omega_0^{\pm} \pm v^{\pm} q_{\perp}, \quad \text{onde } v^{\pm} = v_{\mathcal{A}} \pm v_0. \quad (5.8)$$

Os valores obtidos para  $\omega_0^{\pm}$  que ajustam os dados experimentais na Figura 5.9 são  $\omega_0^+ = 540 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_0^- = 1200 \text{ cm}^{-1}$ .

Assim, mostramos que modos intermediários podem ser explicados por uma combinação de um fônon óptico com um fônon acústico que, pela regra de seleção descrita anteriormente, devem ter simetrias  $E_{3g}$  (ou  $E_3$ ). A frequência do fônon óptico  $\omega_{\mathcal{O}}$  apresenta uma fraca dependência com o diâmetro (ou com o vetor de onda  $q_{\perp}$ ) enquanto que a frequência do fônon acústico  $\omega_{\mathcal{A}}$  possui uma forte dependência com o diâmetro do nanotubo, sendo maior para nanotubos de diâmetros menores. A soma  $\omega_{\text{IFM}}^+ = \omega_{\mathcal{O}}^+ + \omega_{\mathcal{A}}$  (criação de fônons) e a diferença  $\omega_{\text{IFM}}^- = \omega_{\mathcal{O}}^- - \omega_{\mathcal{A}}$  (criação de um fônon óptico e destruição de um fônon acústico) leva aos modos intermediários com dispersão positiva e negativa, respectivamente. Aumentando  $E_{\text{laser}}$ , nanotubos com menor diâmetro são excitados (veja Figura 5.6), levando assim a um comportamento dispersivo dos modos intermediários.

### 5.3.2 Processo seletivo responsável pela dispersão discreta

Tendo explicado a origem dos modos intermediários, vamos agora discutir o processo seletivo que leva ao efeito de dispersão na forma de degraus observada na Figura 5.5. Para isso, faremos uma associação direta entre as Figuras 5.5 e 5.6. O eixo na Figura 5.6, que corresponde às energias de transição  $E_i$  pode ser transformado diretamente em  $E_{\text{laser}}$ , para condição de ressonância. O eixo ( $d_t$ ) na Figura 5.6 pode ser transformado em  $\omega_{\text{IFM}}$  considerando a relação

$$\omega_{\text{IFM}}^{\pm} = \omega_0^{\pm} \pm v^{\pm} 6/d_t, \quad (5.9)$$

que é obtida substituindo a equação 5.3 na 5.8.

Os picos dos modos intermediários vêm dos nanotubos da classe  $S1$  [“×” na Figura 5.6] porque a probabilidade para um evento de espalhamento entre  $E_3^S$  e  $E_4^S$  é muito maior para nanotubos  $S1$  do que para nanotubos  $S2$  (“+” na Figura 5.6), uma vez que nanotubos da classe  $S1$  apresentam menor diferença de energia entre  $E_3^S$  e  $E_4^S$ , sendo esta diferença de energia comparada com a energia de um fônon. Dentro da classe  $S1$ , o efeito

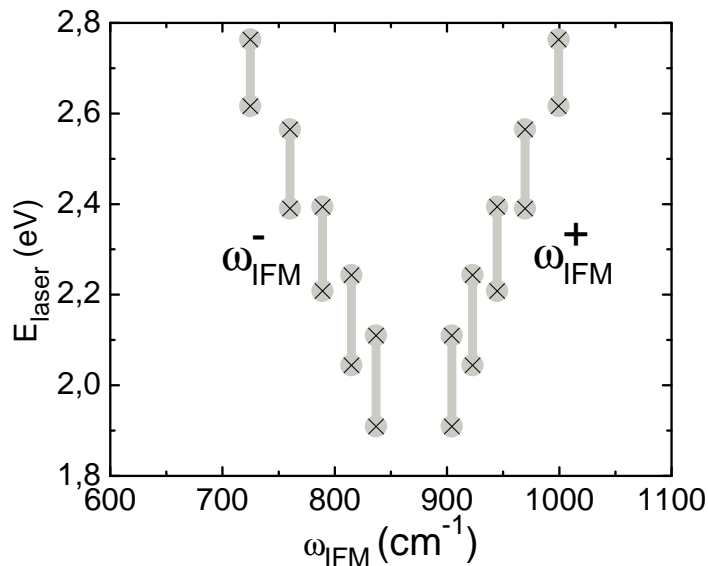
de distorção trigonal leva  $E_3^S$  para valores mais altos em energia e  $E_4^S$  para valores mais baixos. A distorção trigonal provoca um efeito oposto em nanotubos da classe  $S2$ . Quanto menor o ângulo quiral, mais próximos serão os valores de  $E_3^S$  e  $E_4^S$  para os nanotubos da classe  $S1$ , e mais intensos serão os picos Raman associados a estes tubos considerando o processo ilustrado an Figura 5.7. Além disso, um outro efeito contribui para a observação seletiva dos modos intermediários relacionados a nanotubos com  $\theta \rightarrow 0$ , e este efeito é a presença de singularidades de van Hove de fônons.

Para explicar as singularidades de van Hove de fônons vamos considerar a conservação do momento para este processo de espalhamento de segunda ordem. Quando o elétron é espalhado pelo fônon, a conservação do momento pode ser escrita como  $q_{1D} = k_f - k_i$ , onde  $q_{1D}$ ,  $k_i$  e  $k_f$  representam, respectivamente, o vetor de onda para o fônon (ao longo do eixo do nanotubo) e os vetores de onda dos estados eletrônicos inicial e final associados às singularidades de van Hove. O processo seletivo Raman ilustrado na Figura 5.7 ocorre para fônons com vetor de onda  $q_{1D} = k_4 - k_3$ , onde  $k_3$  e  $k_4$  descrevem vetores de onda para estados eletrônicos nas singularidades de van Hove  $E_3^S$  e  $E_4^S$ .

Os cortes na dispersão dos fônons do grafite mostrados na Figura 5.10(a) geram curvas de dispersão de forma aproximadamente parabólica. Os mínimos e máximos destas curvas se encontram em  $q_{1D} = 0$  e dão origem assim às singularidades de van Hove de fônons quando  $q_{1D} \rightarrow 0$  como podemos ver na Figura 5.10(b). Assim, o sinal Raman dos modos intermediários deve estar relacionado a nanotubos de carbono específicos onde  $E_3^S$  e  $E_4^S$  apresentam vetores de onda próximos ( $k_3 \approx k_4$ ), tal que  $q_{1D} = k_4 - k_3 \rightarrow 0$ . Devido ao efeito de distorção trigonal, a condição  $k_4 \approx k_3$  ocorre para nanotubos com  $\theta \rightarrow 0$ , e  $k_4 \equiv k_3$  ocorre somente para  $\theta = 0$ , ou seja, para nanotubos zigzag  $(n, 0)$ .

Aplicando então a transformação 5.9 para  $E_3^S$  e  $E_4^S$  apenas para os nanotubos com  $\theta \rightarrow 0$ , obtemos o resultado mostrado na Figura 5.11 onde os parâmetros de ajuste são  $\omega_0^+ = 540 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_0^- = 1200 \text{ cm}^{-1}$ . A semelhança entre as Figuras 5.11 e 5.5 mostra claramente que o efeito dispersivo observado para os IFM está relacionado a nanotubos do tipo  $S1$  com  $\theta \rightarrow 0$ .

Cinco picos de dispersão negativa  $\omega_{IFM}^-$  e cinco de dispersão positiva  $\omega_{IFM}^+$  são observados na Figura 5.6 e estão relacionados a diferentes nanotubos com  $\theta \rightarrow 0$ . Os picos  $\omega_{IFM}^+$  não estão claramente separados em frequência, como acontece com os picos  $\omega_{IFM}^-$ , devido à pequena dispersão negativa do fônon óptico. Além disso, os picos  $\omega_{IFM}^+$  são mais intensos do que os  $\omega_{IFM}^-$  uma vez que estão relacionados a um processo Stokes



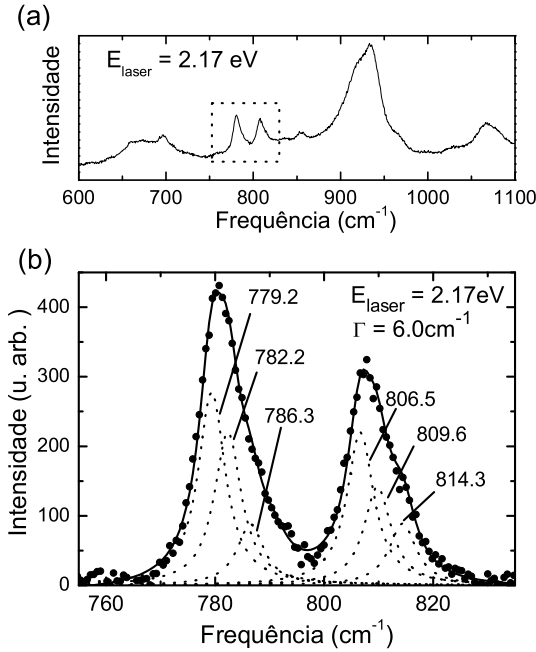
**Figura 5.11:** Previsão teórica para  $\omega_{IFM}^+$  e  $\omega_{IFM}^-$ , de acordo com o modelo proposto, considerando as transições entre  $E_3^S$  e  $E_4^S$ . Este gráfico foi construído considerando  $E_{laser} = E_i$ ,  $\omega_{IFM} = \omega_0^\pm \pm v^\pm(6/d_t)$ ,  $\omega_0^+ = 540 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_0^- = 1200 \text{ cm}^{-1}$ .

de criação de um fônon acústico, enquanto que os picos  $\omega_{IFM}^-$  estão relacionados a um processo anti-Stokes, de destruição de um fônon acústico. A maior intensidade para os modos intermediários é observada em  $E_{laser} \sim 2,17 \text{ eV}$ , uma vez que um maior número de nanotubos é excitado nesta energia devido à distribuição de diâmetros dos nanotubos presentes na amostra.

### 5.3.3 Análise da forma de linha

Vamos agora analisar em detalhe o espectro obtido com  $E_{laser} = 2,17 \text{ eV}$  mostrado na Figura 5.12(a). Observa-se que as duas bandas bem resolvidas, que aparecem no espectro dentro do retângulo pontilhado e cujas frequências são  $780$  e  $810 \text{ cm}^{-1}$ , apresentam uma forma assimétrica. Fazendo uma análise da forma de linha destes duas bandas, como mostrado na Figura 5.12(b), vemos que elas podem ser ajustadas com um conjunto de Lorentzianas que possuem a mesma largura de linha ( $\Gamma = 6,0 \text{ cm}^{-1}$ ), mas com intensidades diferentes. Podemos associar cada uma dessas bandas a uma família de nanotubos com  $(2n + m) = \text{constante}$ . A diminuição na intensidade das Lorentzianas que compõem a banda como crescimento da frequência se deve ao fato de que, em cada família, a maior

contribuição para o espectro dos modos intermediários vem de nanotubos com menor ângulo quiral, devido à proximidade em energia de  $E_3^S$  e  $E_4^S$ , e à presença de singularidades de van Hove de fônons. Assim, cada Lorentziana usada no ajuste das bandas da Figura 5.12(b) está associada a um nanotubo diferente. A Lorentziana de maior intensidade está associada ao nanotubo de menor ângulo quiral e, à medida que o ângulo quiral aumenta ( $k_3 - k_4$  aumenta), a intensidade da Lorentziana diminui, dando assim a esta banda uma forma assimétrica. Através da equação 5.9, podemos obter o diâmetro dos



**Figura 5.12:** (a) Espectro Raman dos IFMs obtido com  $E_{\text{laser}} = 2,17$  eV. (b) Ajuste das duas bandas indicados dentro do retângulo pontilhado em (a). As bandas foram ajustadas com um conjunto de Lorentzianas de largura  $\Gamma = 6$   $\text{cm}^{-1}$ .

nanotubos associados a cada valor de frequência obtida no ajuste das bandas da Figura 5.12(b). Os valores obtidos estão de acordo com os diâmetros dos nanotubos presentes nas famílias  $2n + m = 40$  e  $2n + m = 43$ . Os resultados obtidos pela análise das formas de linha estão mostrados na Tabela 5.1, onde os diâmetros teóricos são obtidos pela equação  $d_t^{\text{teor}} = a_{C-C} \sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}/\pi$ .

Tabela 5.1: Valores de frequência obtidos pelo ajuste das bandas da Figura 5.12, diâmetros obtidos experimentalmente pelo valor da frequência usando a equação 5.9 e diâmetro teórico para cada nanotubo.

$(n, m)$	$\omega_{\text{IFM}}$	$d_t$ exp.	$d_t$ teor.	$(n, m)$	$\omega_{\text{IFM}}$	$d_t$ exp.	$d_t$ teor.
(20,0)	779,2	1,580	1,585	(21,1)	806,5	1,699	1,705
(19,2)	782,2	1,598	1,591	(20,3)	809,6	1,713	1,716
(18,4)	786,3	1,615	1,609	(19,5)	814,3	1,734	1,738

Os resultados obtidos com este experimento mostram que, devido à formação de singularidades de van Hove de fônons, e devido ao fato da separação em energia entre  $E_3^S$  e  $E_4^S$  diminuir com a diminuição do ângulo quiral, a intensidade do espalhamento para os modos intermediários diminui com o aumento do ângulo quiral. Esta dependência dos modos intermediários com a geometria dos nanotubos sugere que esses modos podem também ser utilizados na caracterização de amostras contendo diferentes tipos de nanotubos [76].

### 5.3.4 Modos Intermediários para Nanotubos Metálicos

Como já foi enfatizado, a regra de seleção de fônons de simetria  $E_{3g}$  ( $E_3$ ) apresentada nas seções anteriores é devido à proximidade dos valores de energia de laser com  $E_3^S$  e  $E_4^S$  para os nanotubos investigados no experimento discutido nas seções anteriores (considerando a distribuição de diâmetros dos nanotubos na amostra e o intervalo de energia de laser usado nos experimentos). Para espectros obtidos em um intervalo de energia diferente, fônons de diferentes simetrias  $E_\mu$  serão necessários para conectar  $E_i$  e  $E_{i'}$ . Por exemplo, para os dois espectros obtidos com energia mais baixa na Figura 5.4, que foram excluídos da discussão até aqui, a ressonância acontece com as transições  $E_1^M$  de nanotubos metálicos. As transições eletrônicas em nanotubos metálicos originam-se de duas linhas de corte simétricas em relação à linha que passa pelo ponto K da zona de Brillouin. Devido ao efeito de distorção trigonal, estas duas linhas de corte dão origem a duas energias de transição diferentes para nanotubos com ângulo quiral diferente de  $30^\circ$ . A Figura 5.8(b) mostra as linhas de corte para um nanotubo metálico (15,0), e o contorno de equi-energia em 2,3 eV. As duas singularidades de van Hove ( $E_1^{M-}$  e  $E_1^{M+}$ ) são originadas das duas linhas de corte ( $\mu_{1-} = 9$  e  $\mu_{1+} = 11$ ). De acordo com a regra de seleção ( $\mu_{\text{fônons}} = \mu_{1+} - \mu_{1-}$ ), os fônons conectando as singularidades de van Hove  $E_1^{M-}$  e  $E_1^{M+}$  terão simetria  $E_2$ , como mostrado na Figura 5.8(b). Desta regra de seleção, o



vetor de onda do fônon perpendicular ao eixo do nanotubo é dado por  $q_{\perp} = 4/d_t$ . Assim, podemos explicar os modos intermediários nestes espectros considerando transições entre  $E_1^{M-}$  e  $E_1^{M+}$ .

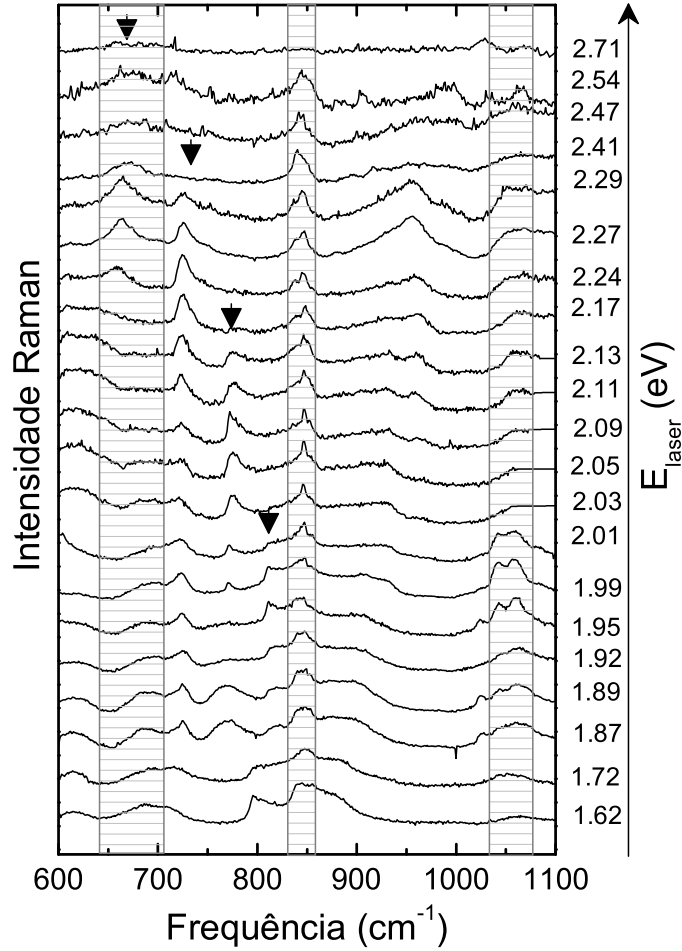
Uma seleção de fônons de simetria  $E_{\mu} \neq E_3$  poderá acontecer também para uma amostra com distribuição de diâmetros diferente daquela investigada no experimento. Vamos então, na sequência, estudar os modos intermediários em um outro tipo de amostra, com diferente distribuição de diâmetros. Assim, poderemos generalizar o modelo aqui proposto e entender a dependência dos IFMs com a geometria (diâmetro e quiralidade) do nanotubo.

## 5.4 Experimentos com amostras crescidas pelo método HiPco

Vamos discutir agora os espectros obtidos para uma amostra sintetizada pelo método HiPco cuja distribuição de diâmetros é  $(1, 0 \pm 0, 3)$  nm. Detalhes sobre este método de crescimento são descritos na seção 4.1 e na Ref. [52]. A Figura 5.13 mostra os espectros para a amostra de HiPco obtidos variando-se a energia do laser excitação no intervalo  $1,6 \leq E_{\text{Laser}} \leq 2,7$  eV. Comparando um espectro desta amostra com um da amostra anterior obtido com o mesmo valor de  $E_{\text{laser}}$ , observa-se uma enorme diferença tanto forma quanto na posição dos picos. Porém, quando comparamos os espectros em função da energia do laser (ver figuras 5.4 e 5.13) podemos observar um comportamento semelhante em ambos os casos. Alguns picos aparecem e desaparecem do espectro à medida que variamos  $E_{\text{laser}}$ , e a dispersão na forma de degraus observada anteriormente é sempre observada. A Figura 5.13 mostra claramente a presença de quatro picos com frequência abaixo de  $\omega_{\text{TO}} = 850 \text{ cm}^{-1}$ , indicados pelas setas, com frequências em 815, 773, 725 e  $670 \text{ cm}^{-1}$ . O mesmo efeito é também observado para outros quatro picos com frequência acima de  $\omega_{\text{TO}}$ , que aparecem em 900, 930, 960 a  $990 \text{ cm}^{-1}$ .

A Figura 5.14 mostra um gráfico da região de energia onde um dado pico IFM é observado variando-se  $E_{\text{laser}}$  em função de  $\omega_{\text{IFM}}$  (Figuras 5.4 e 5.13) para as amostras arco elétrico e HiPco, respectivamente. Esta figura mostra que o efeito da dispersão discreta assim como a forma em “V” para a dispersão dos modos intermediários, são observadas para as duas amostras.

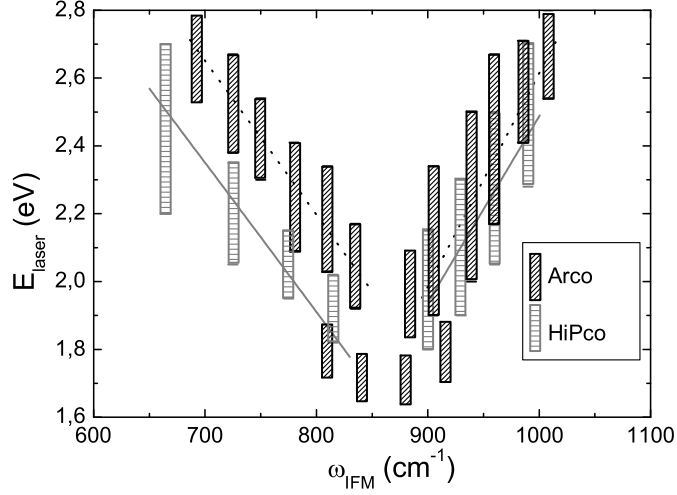
O modelo envolvendo dois fônons é também usado para a interpretação dos dados



**Figura 5.13:** Espectros Raman dos modos intermediários obtidos para uma amostra de SWNTs HiPco em feixes, variando a energia do laser incidente de 1,62 a 2,71 eV.

experimentais obtidos na amostra HiPco. Neste caso, os dados experimentais são ajustados pela equação 5.8, onde os parâmetros de ajuste são  $\omega_O^- = 1240 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_O^+ = 590 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v^+ = 160 \text{ cm}^{-1}$  e  $v^- = 230 \text{ cm}^{-1}$ . As linhas sólidas e tracejadas na Figura 5.14 correspondem ao ajuste experimental dos dados para as amostras HiPco e arco, respectivamente.

Calculando-se as energias de transição em função do diâmetro do nanotubo, observamos que, para a distribuição de diâmetros desta amostra, estamos próximos das transições  $E_1^{M-}$  e  $E_1^{M+}$ . Assim, considerando o processo de espalhamento discutido anteriormente



**Figura 5.14:** Gráfico  $E_{\text{laser}}$  vs.  $\omega_{\text{IFM}}$  para os picos dos modos intermediários das duas amostras investigadas. As barras correspondem ao intervalo de energia onde cada pico é ressonante. Barras pretas com linhas diagonais e barras cinzas com linhas horizontais correspondem às amostras arco elétrico e HiPco, respectivamente. As linhas pontilhadas e sólidas são os ajustes dos dados experimentais, utilizando a equação 5.8.

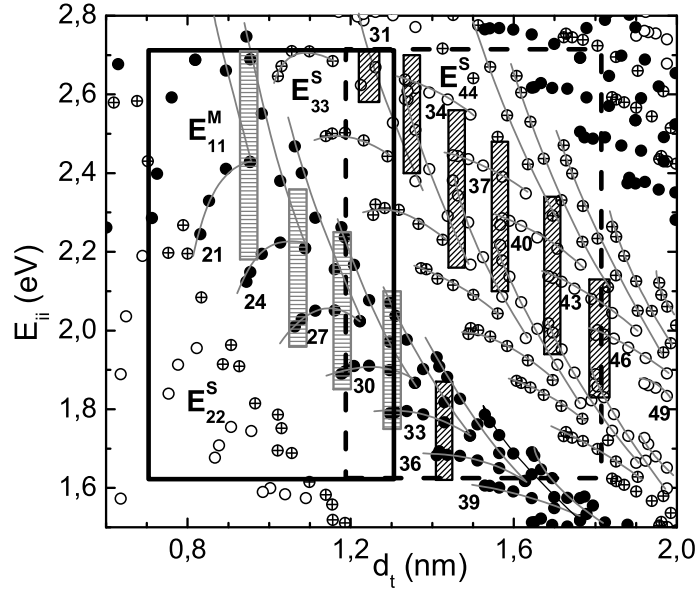
que conecta duas singularidades de van Hove por fônons, as singularidades envolvidas neste caso devem ser as duas singularidades  $E_1^{M-}$  e  $E_1^{M+}$ , originadas das duas linhas de corte simétricas à linha que passa pelo ponto K da zona de Brillouin, como mostra a Figura 5.8(b). Como discutido anteriormente, esses estados eletrônicos são conectados por fônons de simetria  $E_2$  e o vetor de onda do fônon perpendicular ao eixo do nanotubo é  $q_{\perp} = 4/d_t$ .

A Figura 5.15 mostra o gráfico das energias de transição em função do diâmetro considerando a distribuição de diâmetros das duas amostras estudadas. O retângulo sólido corresponde à região investigada da amostra de HiPco e o retângulo pontilhado corresponde à da amostra de arco elétrico. Observamos na Figura 5.15, para a amostra HiPco (retângulo sólido), quatro barras cinza hachuradas conectando os estados  $E_1^{M-}$  e  $E_1^{M+}$ . Estas quatro barras estão relacionados aos quatro picos observados para os modos intermediários e indicados pelas setas na Figura 5.13. A relação geral entre a frequência

do modo intermediário e o diâmetro do nanotubo é

$$\omega_{\text{IFM}}^{\pm} = \omega_O \pm (v_A \mp v_O)2\mu/d_t, \quad (5.10)$$

onde  $\mu = 1, 2, \dots, n$  para fônons de simetria  $E_1, E_2, \dots, E_n$ . Usando a relação 5.10, obtemos os diâmetros dos nanotubos associados a cada modo intermediário, e assim são determinadas as posições das barras verticais na Figura 5.15.



**Figura 5.15:** Gráfico das energias de transição eletrônica ( $E_i$ ) em função do diâmetro do nanotubo ( $d_t$ ), obtido pelo modelo tight-binding estendido, mostrando as distribuições de diâmetro para a amostra de HiPco (retângulo sólido) e de arco elétrico (retângulo pontilhado). As barras correspondem aos intervalos de energia onde cada pico dos modos intermediários está em ressonância, e suas larguras representam a precisão no cálculo de  $d_t$  pela equação 5.10 e pelo ajuste dos dados experimentais.

Vemos também na Figura 5.15 a presença de uma barra associada à transição entre  $E_1^{M+}$  e  $E_1^{M-}$  para a amostra arco elétrico, que corresponde ao modo intermediário observado nos espectros mostrados na Figura 5.4, obtidos com  $E_{\text{laser}} < 1,9$  eV. Vemos assim que o modelo proposto anteriormente para transições entre  $E_3^S - E_4^S$  também se

aplica às transições entre  $E_1^{M-} - E_1^{M+}$ . Novamente obtemos que cada pico dos modos intermediários está associado a uma família de nanotubos  $(2n + m) = \text{constante}$ .

## 5.5 Modos intermediários não dispersivos

Alguns modos não dispersivos aparecem no espectro Raman da amostra arco, com frequências  $\omega_{\text{IFM}} \sim 685, 860$  e  $1050 \text{ cm}^{-1}$ , e na amostra HiPco em  $\omega_{\text{IFM}} \sim 670, 845$  e  $1050 \text{ cm}^{-1}$ . Os modos não dispersivos são observados nas regiões hachuradas nas Figuras 5.4 e 5.13.

O pico observado em  $\sim 860$  e  $845 \text{ cm}^{-1}$  nas amostras de arco elétrico e HiPco, respectivamente, são identificados como modos Raman de primeira ordem relacionados ao ramo de fônon oTO no grafite 2D. Este pico foi previsto como ativo em Raman por diferentes modelos teóricos para nanotubos infinitos [37, 38], e sua frequência prevista diminui com o aumento do diâmetro do nanotubo, o que está de acordo com o resultado observado.

Modos Raman entre  $600\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$  são também previstos no espectro Raman de primeira ordem [37, 38], e os picos não dispersivos observados nesta região de frequências correspondem a esses modos previstos teoricamente. As frequências desses modos também apresentam uma dependência com o diâmetro do nanotubo, de acordo com a teoria [37, 38]. Estes modos podem ser associados aos ramos oTO e iTA próximos do ponto M no grafite, que tornam-se ativos em Raman nos nanotubos devido à dobra da zona de Brillouin do grafite (*zone folding*). Estes picos são largos porque a dobra na zona de Brillouin depende também do ângulo quiral dos nanotubos. A dependência com o diâmetro e a quiralidade explica também as mudanças na forma de linha para o pico em  $\sim 685 \text{ cm}^{-1}$  quando mudamos  $E_{\text{laser}}$  na mesma amostra quando mudamos  $E_{\text{laser}}$ . Variando-se  $E_{\text{laser}}$ , nanotubos com diâmetros e quiralidade diferentes entram em ressonância com as diferentes transições ópticas, levando a um comportamento dispersivo levemente oscilatório para o pico em  $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ , semelhante às observações para as dispersões das bandas D e G' em função de  $E_{\text{laser}}$  [70, 71, 72].

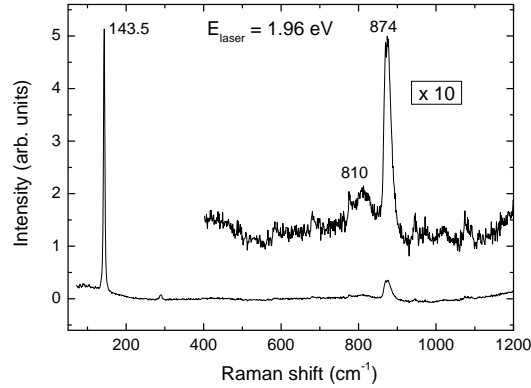
Por outro lado, os picos observados em  $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$  provavelmente não estão associados aos nanotubos, podendo estar relacionados à presença de impurezas na amostra. Enquanto as relações de dispersão de fônons calculadas para nanotubos mostram uma grande densidade de estados nos intervalos de frequências de  $600\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{--}900$

$\text{cm}^{-1}$ , nenhum modo ativo em Raman é previsto no intervalo entre 1000 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  [37, 38]. Além do mais, em contraste com os modos observados em 600–700  $\text{cm}^{-1}$  e 800–900  $\text{cm}^{-1}$ , as frequências observadas para os picos em  $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$  são as mesmas para as duas amostras, ou seja, a frequência deste pico é independente do diâmetro dos nanotubos na amostra. Por outro lado, um pico em  $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$  é observado por absorção no infra vermelho e sua intensidade diminui com a purificação da amostra, sugerindo que ele esteja associado com vibrações da ligação C–O–C de moléculas adsorvidas nas paredes dos nanotubos [73].

## 5.6 Modos intermediários em nanotubos isolados

Todos os resultados mostrados até então neste capítulo estão relacionados a amostras de feixes de nanotubos. Um bom teste para o modelo proposto aqui, que explica a origem dos modos intermediários, consiste em analisar amostras de nanotubos isolados e associar os possíveis modos intermediários observados ao modo radial de um dado nanotubo  $(n, m)$ .

A Figura 5.16 mostra o espectro Raman de um nanotubo isolado suspenso sobre uma fenda aberta numa membrana de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , obtido com  $E_{\text{laser}} = 1,96 \text{ eV}$ . Um modo radial muito intenso é observado em  $\omega_{\text{RBM}} = 143,5 \text{ cm}^{-1}$ . e esta frequência corresponde a um diâmetro  $d_t = 1,71 \text{ nm}$ , de acordo com a discussão do capítulo 5. Observamos no espectro dos modos intermediários a presença de um pico intenso em  $874 \text{ cm}^{-1}$  e um pico mais fraco em  $810 \text{ cm}^{-1}$ . Sabemos que o diâmetro de 1,71 nm corresponde a um nanotubo  $(20,3)$ , e o processo ressonante aqui está associado a transições entre  $E_3^S$  e  $E_4^S$ . Como podemos ver na Tabela 5.1, este nanotubo apresenta um pico de fraca intensidade em  $\sim 810 \text{ cm}^{-1}$ , o que está em acordo com o resultado mostrado na Figura 5.16. O pico intenso observado em  $874 \text{ cm}^{-1}$  deve estar relacionado ao modo não dispersivo  $\omega_{\text{oTO}}$ , sendo o alto valor da frequência devido ao grande diâmetro do nanotubo observado. Uma investigação mais detalhada dos modos intermediários em nanotubos isolados deve ser realizada para uma melhor compreensão da dependência da frequência e intensidade desses modos com os parâmetros  $(n, m)$  dos nanotubos.



**Figura 5.16:** Espectro Raman de um nanotubo isolado obtido com  $E_{\text{laser}} = 1,96 \text{ eV}$ , onde podemos ver o modo radial e os modos intermediários.

## 5.7 Conclusão

O modelo baseado no espalhamento Raman de segunda ordem envolvendo uma combinação entre um fônon óptico e um acústico explica a origem e o comportamento dispersivo dos modos intermediários para nanotubos semicondutores e metálicos. Este mecanismo é seletivo para um subconjunto de nanotubos presentes na amostra, estando relacionados com transições entre estados eletrônicos  $E_3^S$  e  $E_4^S$  conectados por fônons de simetria  $E_3$ , e entre os estados eletrônicos  $E_1^{M+}$  e  $E_1^{M-}$  conectados por fônons de simetria  $E_2$  [74, 75].

Os resultados obtidos para nanotubos metálicos são consistentes com aqueles obtidos para nanotubos semicondutores, onde é observado no espectro dos modos intermediários um pico para cada família de nanotubos com  $(2n + m) = \text{constante}$ .

A frequência dos modos de primeira ordem não dispersivos que aparecem no espectro em  $\omega_{\text{IFM}} \sim 650\text{--}720 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 840\text{--}880 \text{ cm}^{-1}$  aumentam com o aumento do diâmetro do nanotubo. Esta dependência está de acordo com previsões teóricas [37, 38].

Para um completo entendimento deste resultado experimental e da obtenção dos parâmetros de ajuste para as relações entre  $\omega_{\text{IFM}}$  e  $d_t$ , cálculos precisos das dispersões de fônons são necessários para a identificação precisa dos fônons que participam do processo.

# Capítulo 6

## Cadeias Lineares de Carbono Formadas por Tratamento Térmico de Nanotubos de Parede Dupla

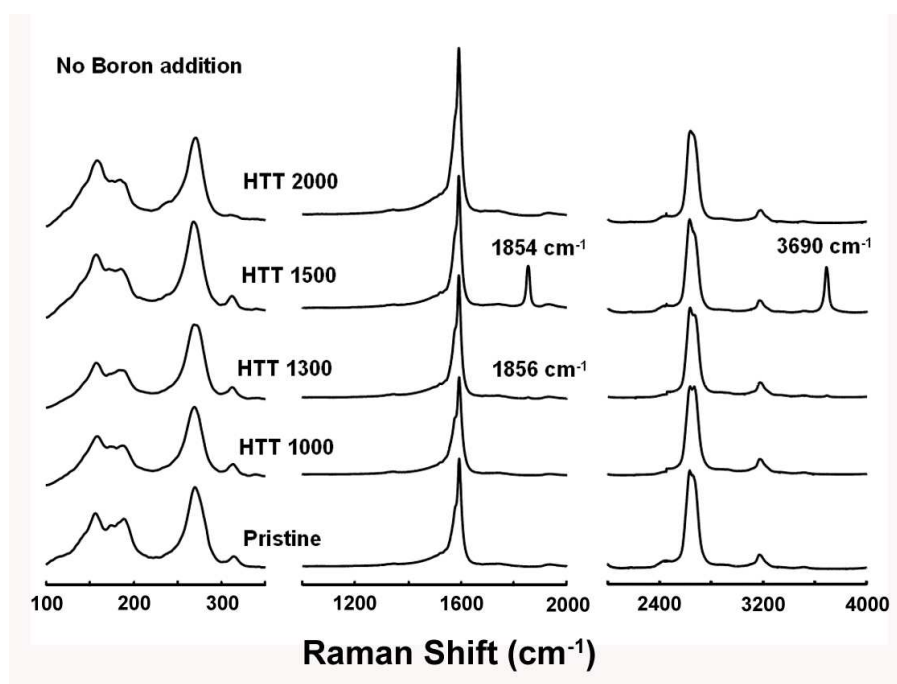
### 6.1 Modo induzido pela coalescência de nanotubos

O espectro Raman de nanotubos de carbono apresenta vários picos de baixa intensidade na faixa de  $1600\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídos a processos Raman de segunda ordem envolvendo a combinação de dois fônons. As bandas observadas nesta faixa são então denominadas 2oTO, que é originada da combinação de dois fônons do ramo oTO do grafite (veja dispersão de fônons do grafite na Fig. 2.10(a)), e iTOLA originada da combinação de fônons dos ramos iTTO e LA do grafite [84].

Neste capítulo discutiremos a observação de uma outra banda no espectro Raman de nanotubos de carbono observada nessa faixa de frequências, localizada em  $\sim 1850\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda foi observada primeiramente em nanotubos de paredes múltiplas e foi associada a vibrações de cadeias uni-dimensionais de carbono formadas no interior destes nanotubos [87]. Recentemente, foi observado que esta banda aparece subitamente no espectro Raman quando amostras de nanotubos de parede dupla sofrem tratamento térmico e a temperatura de tratamento térmico ( $T_{tt}$ ) atinge um valor crítico, no qual inicia-se um processo de coalescência entre as paredes externas destes nanotubos [88]. A Figura 6.1 mostra os espectros Raman das amostras de nanotubos de parede dupla antes e após o tratamento térmico a diferentes temperaturas. Quando inicia-se o processo de coalescência, é observada no espectro Raman a presença de um modo vibracional com



frequência de  $\sim 1850 \text{ cm}^{-1}$ . Este modo, que volta a desaparecer do espectro de amostras tratadas a temperaturas mais altas, depois que ocorre a coalescência, foi então batizado como modo induzido por coalescência (CIM). A Figura 6.1 mostra também que o mesmo acontece para o sobretom do modo induzido por coalescência que aparece com frequência em  $3690 \text{ cm}^{-1}$ .

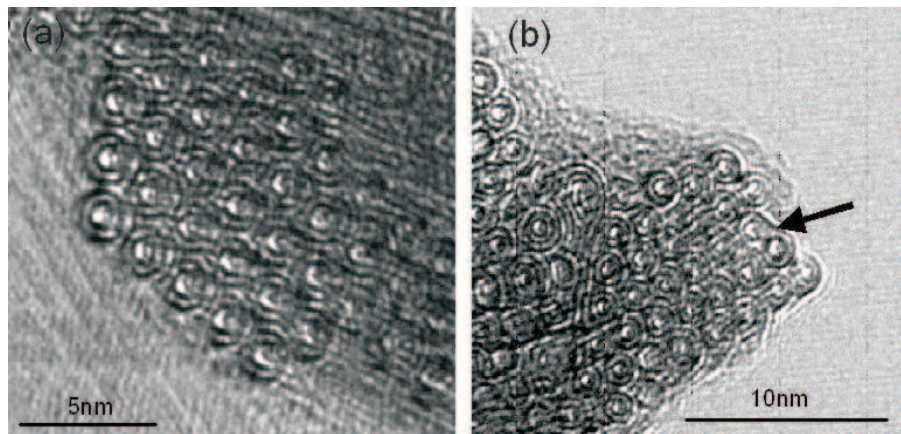


**Figura 6.1:** Espectros Raman das amostras de nanotubos de carbono de parede dupla antes e após o tratamento térmico a diferentes temperaturas. Na temperatura onde acontece a coalescência observa-se o aparecimento do modo induzido por coalescência em  $\sim 1850 \text{ cm}^{-1}$  [88].

Para uma melhor compreensão do fenômeno físico responsável por este modo induzido por coalescência, realizamos experimentos de espalhamento Raman ressonante para este modo, assim como para o seu sobretom ( $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ ). Um estudo detalhado das frequências e das intensidades deste modo em função da energia de excitação é apresentado neste capítulo, e os resultados experimentais são comparados com cálculos obtidos pela teoria do funcional da densidade para cadeias de carbono lineares finitas de 3 a 7

átomos, onde são obtidas as frequências e os *gaps* de energia.

As amostras estudadas são compostas de feixes de nanotubos de carbono de parede dupla altamente purificados, sintetizados pelo método de deposição química de vapor (CVD) descrito na referência [89]. A fraca intensidade da banda D ilustra a alta pureza das amostras. As amostras foram sintetizadas e fornecidas pelo grupo do Prof. Morinobu Endo da Universidade de Shinshu no Japão. As amostras foram tratadas termicamente a temperaturas de 1000 a 2000°C e caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão como mostram as imagens da Figura 6.2 para as amostras antes (a) e após (b) o tratamento térmico a 1500°C [88]. Após o tratamento térmico observamos claramente na região indicada pela seta na Figura 6.2(b) a coalescência das paredes externas dos nanotubos.

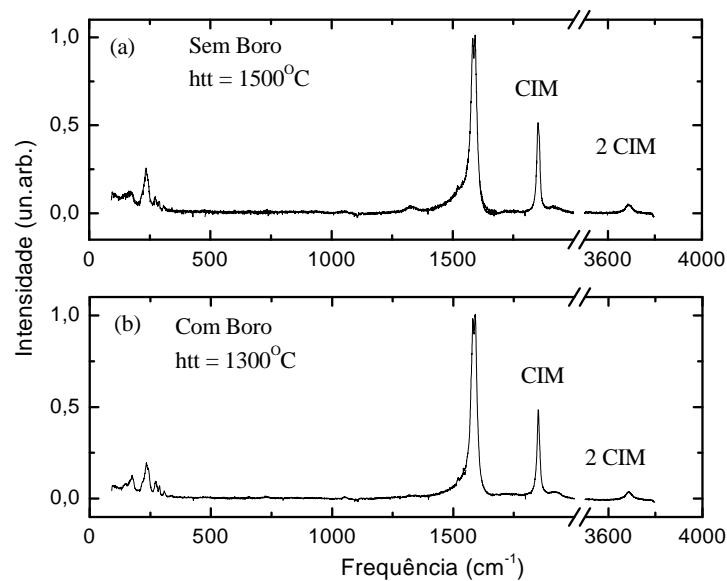


**Figura 6.2:** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para a amostra de nanotubos de parede dupla (a) antes do tratamento térmico e (b) após o tratamento térmico a 1500°C. A seta em (b) mostra claramente onde acontece um processo de coalescência [88].

Devido à estrutura uni-dimensional das cadeias lineares de carbono, conhecidas como carbinas, sua estrutura eletrônica deve apresentar singularidades de van Hove na densidade de estados eletrônicos. Assim, podemos usar o espalhamento Raman ressonante, de forma semelhante aos nanotubos de carbono, para investigar a estrutura eletrônica das cadeias de carбина formadas no processo de coalescência.

## 6.2 Experimentos

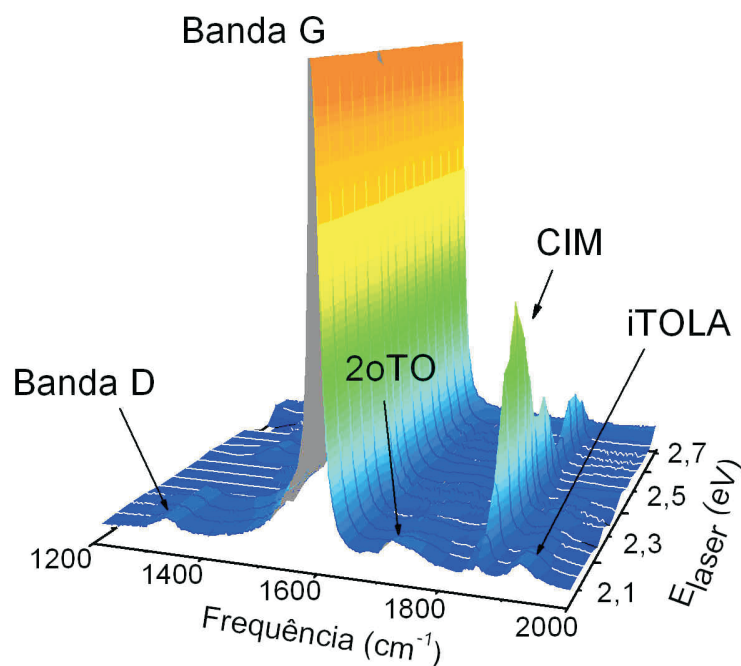
Foram estudadas amostras dopadas com boro e não dopadas, após tratamento térmico a diferentes temperaturas entre 1000 e 2000°C. Uma diminuição na temperatura de coalescência é observada quando os nanotubos são dopados com boro. É observado que o modo induzido por coalescência apresenta maior intensidade para temperaturas de tratamento térmico de 1500°C e 1300°C para as amostras sem adição de boro e com adição de boro, respectivamente. A Figura 6.3 mostra os espectros Raman obtidos com  $E_{\text{laser}} = 2.20 \text{ eV}$  para estas duas amostras. Podemos ver no espectro a presença dos modos Raman bem conhecidos para os nanotubos de carbono como o modo de respiração radial, a banda D e a banda G, além do modo induzido por coalescência em  $\sim 1850 \text{ cm}^{-1}$  e o seu sobretom em  $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ .



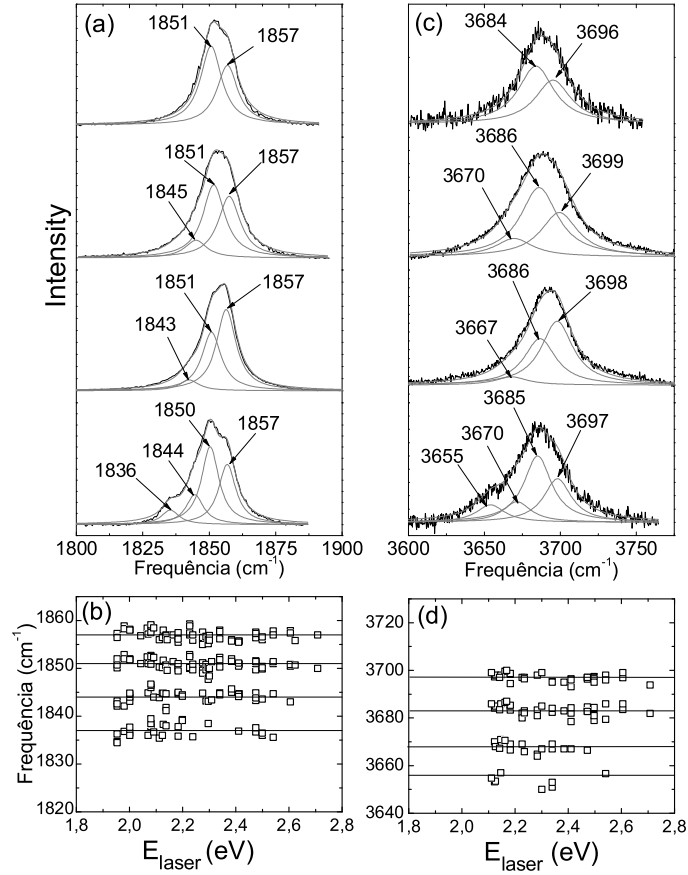
**Figura 6.3:** Espectros Raman das amostras de nanotubos de parede dupla não dopada (a) e dopada com boro (b) após tratamento térmico a 1500°C e 1300°C, respectivamente.

Espectros Raman semelhantes aos da Figura 6.3 foram obtidos para as duas amostras com várias energias de excitação, e focando o laser em posições diferentes nas amostras. Assim, obtemos uma análise detalhada da dependência das frequências e da intensidade

do modo induzido por coalescência em função de  $E_{\text{laser}}$ . A Figura 6.4 apresenta um gráfico tri-dimensional mostrando os espectros Raman medidos para a amostra pura tratada a  $1500^{\circ}\text{C}$  usando 30 diferentes energias de laser. Observa-se no espectro a presença das bem conhecidas banda D e banda G. Todos os espectros foram normalizados de maneira que a intensidade da banda G tenha o mesmo valor em todos os espectros pois, devido ao grande número de nanotubos de quiralidades diferentes presentes na amostra, a intensidade da banda G não deve depender de  $E_{\text{laser}}$ . Observamos ainda entre  $1600$  e  $2000\text{ cm}^{-1}$  as bandas pouco intensas (2oTO e iTOLA) associadas à combinação de dois fônons [84] e a banda CIM associada ao modo induzido pela coalescência em  $1850\text{ cm}^{-1}$ . Obtemos assim a dependência da intensidade da banda associada ao modo induzido por coalescência em função das várias energias de excitação usadas no experimento. Claramente é observado um comportamento ressonante para essa banda, que será discutido mais à frente neste capítulo.



**Figura 6.4:** Gráfico tri-dimensional mostrando os espectros Raman obtidos variando a energia de excitação de  $2,00$  a  $2,71\text{ eV}$ , para a amostra de nanotubos de parede dupla não dopada após tratamento térmico a  $1500^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 6.5:** (a) Análise dos espectros do modo de coalescência obtidos com  $E_{\text{laser}} = 2,19 \text{ eV}$  para a amostra não dopada e tratada a  $1500^\circ\text{C}$ , obtidas em quatro diferentes posições na amostra. (b) Frequências observadas para os picos que compõem a banda CIM em função da energia de excitação. (c) Análise dos espectros de segunda ordem do modo induzido por coalescência obtidos em posições diferentes na amostra. (d) Frequências observadas para os picos que compõem o sobretom da banda CIM em função da energia de excitação.

### 6.2.1 Análise das frequências

Vamos primeiramente fazer uma análise das frequências do modo de coalescência, assim como para o seu modo de segunda ordem, e para isso vamos comparar espectros

obtidos incidindo o laser em diferentes posições das amostras. A Figura 6.5(a) mostra alguns espectros do modo de coalescência obtidos com  $E_{\text{laser}} = 2,19$  eV (onde esta banda apresenta a maior intensidade) em diferentes posições da amostra (pura tratada a  $1500^{\circ}\text{C}$ ). Observamos que a forma da banda dos modos induzidos por coalescência varia muito de uma posição da amostra para outra. Os espectros foram então analisados e ajustados com uma combinação de Lorentzianas, com largura de linha de  $\sim 10$   $\text{cm}^{-1}$ , em acordo com as larguras dos picos observados na Ref. [87]. A Figura 6.5(a) mostra que a banda dos modos induzidos por coalescência é ajustada por uma combinação de duas, três ou quatro Lorentzianas com frequências distintas, dependendo da posição do laser na amostra. Os espectros da banda CIM foram obtidos usando 30 diferentes energias de excitação no intervalo  $1,92 < E_{\text{laser}} < 2,71$  eV, em mais de uma posição na amostra (até no máximo 6) para cada energia de excitação. Os valores médios das frequências obtidas pelo ajuste dos espectros são mostradas na Figura 6.5(b) em função de  $E_{\text{laser}}$ , onde é observada claramente a presença de quatro frequências distintas em 1837, 1844, 1851 e 1857  $\text{cm}^{-1}$ , com uma precisão de  $\pm 2$   $\text{cm}^{-1}$  para estas frequências. Os dois picos de frequências mais altas são sempre os mais intensos e os picos em  $\sim 1844$   $\text{cm}^{-1}$  e  $\sim 1837$   $\text{cm}^{-1}$  são menos intensos e algumas vezes estão ausentes dos espectros. Nenhuma dispersão é observada na frequência quando variamos a energia do laser, o que nos leva a descartar a possibilidade de ser este um modo de segunda ordem originado de um processo de dupla ressonância e de uma combinação de outros modos presentes em materiais de grafite, como por exemplo, os modos 2oTO e iTOLA [84]. Isto nos leva a acreditar que esta banda está de fato associada a uma nova forma de material de carbono.

A dependência da frequência do sobretom do modo induzido por coalescência, observado no espectro em torno de 3700  $\text{cm}^{-1}$ , foi também investigada. Os espectros Raman da banda de segunda ordem dos modos induzidos por coalescência obtido com  $E_{\text{laser}} = 2,19$  eV são mostrados na Figura 6.5(c) para diferentes posições na amostra. Observa-se que o mesmo tipo de perfil é observado para as bandas de primeira e segunda ordem, onde dois, três ou quatro picos são necessárias para ajustar os espectros obtidos em posições diferentes na amostra e com diferentes energias de excitação. Uma correspondência direta entre os picos das bandas de primeira e segunda ordem é observada, e a diferença nas frequências de  $\sim 14$   $\text{cm}^{-1}$  entre dois picos consecutivos para o espectro de segunda ordem é o dobro da diferença para os picos de primeira ordem, que é de  $\sim 7$   $\text{cm}^{-1}$ . Entretanto, as frequências do modo de segunda ordem não são exatamente duas vezes as

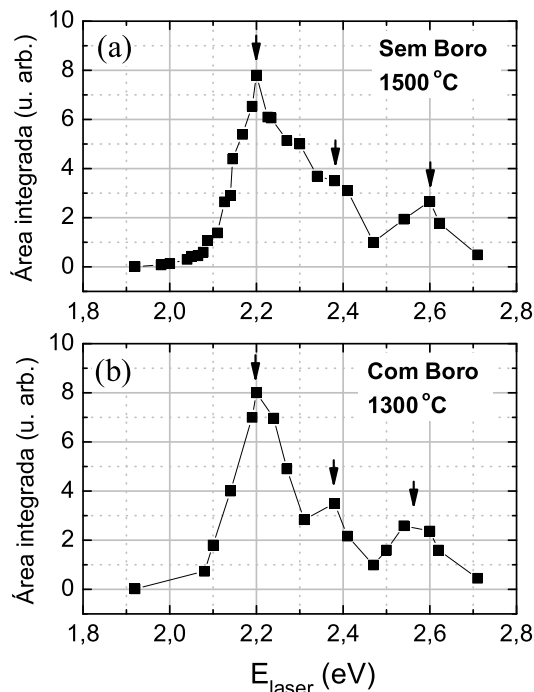
frequência do modo de primeira ordem. É observada uma diferença de  $\sim 19 \text{ cm}^{-1}$  entre a segunda ordem e duas vezes a primeira. Tal comportamento é observado frequentemente em moléculas, devido a uma anarmonicidade no potencial que causa uma diminuição na frequência de segunda ordem [91], e é também comum para bandas provenientes de processos Raman com dupla ressonância em materiais de grafite [90]. A Figura 6.5(d) mostra as frequências obtidas da análise dos espectros de segunda ordem em função da energia de excitação. Os valores médios das frequências observadas são 3656, 3668, 3683 e  $3697 \text{ cm}^{-1}$ , com precisão de  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ .

## 6.2.2 Análise das Intensidades

Como as intensidades dos picos da banda CIM variam de uma posição para outra na amostra, para estudar o comportamento ressonante deste modo, tomamos os valores médios das intensidades medidas em diferentes posições da amostra para cada valor de  $E_{\text{laser}}$ . As Figuras 6.6(a) e (b) mostram a área integrada total da banda dos modos de coalescência em função da energia de excitação para a amostra pura e dopada com boro, respectivamente. As intensidades foram normalizadas pela intensidade da banda G que, como dito anteriormente, pode ser considerada como um bom parâmetro interno para a normalização pois não é esperado que sua intensidade dependa da energia de excitação, devido ao grande número de nanotubos com diferentes índices  $(n, m)$  presentes na amostra. O comportamento ressonante geral é bem parecido para a amostra pura e dopada com boro, indicando que os átomos de boro não têm qualquer influência nas vibrações que originam os modos induzidos por coalescência. A dependência com a intensidade para a banda de segunda ordem não foi analisada devido à falta de um bom parâmetro de normalização para essa banda.

## 6.3 Discussão dos Resultados

Em um trabalho publicado recentemente [87] foram observados no espectro Raman de nanotubos de paredes múltiplas, picos de pequena largura ( $\Gamma \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ ) centrados em  $1825$  e  $1850 \text{ cm}^{-1}$ . Estes modos foram associados a cadeias lineares de carbono longas, contendo mais de 100 átomos, inserida dentro dos nanotubos de paredes múltiplas. A banda de frequência mais alta é consistente com a banda CIM observada aqui neste trabalho (Figura 6.7), mas o pico observado em  $1825 \text{ cm}^{-1}$  na Ref. [87] no entanto não é



**Figura 6.6:** Perfil de ressonância para o modo induzido por coalescência da amostra não dopada (a) e dopada com boro (b).

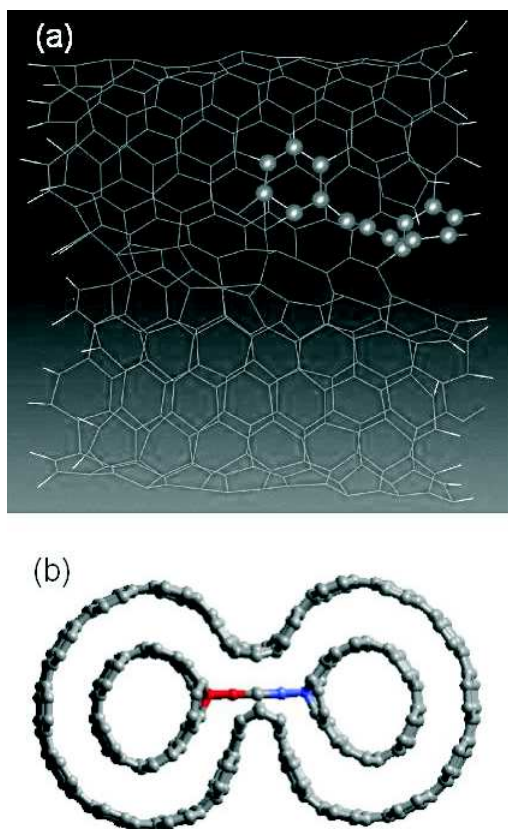
observado nas amostras aqui estudadas.

A observação destes picos na Ref. [87] foi atribuída a cadeias de carbono com estruturas diferentes do tipo *cumulênica* ( $\dots = C = C = C = \dots$ ) ou *polyynica* ( $\dots - C \equiv C - C \equiv C - \dots$ ). No entanto, estudos anteriores em cadeias lineares longas de carbono com hibridização *sp*, também conhecidas como carbina, mostram a presença de uma banda no espectro Raman em  $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$  que é identificado como o modo de estiramento de uma cadeia *polyynica* ( $C \equiv C - C$ ) [91].

A Figura 6.7 mostra resultados de simulações de dinâmica molecular do mecanismo de coalescência de nanotubos realizadas na Universidade Católica de Louvain na Bélgica por Gregory Van Lier e Jean-Christophe Charlier (Fig. 6.7(a)) e no Instituto Potosino de Investigação Científica e Tecnológica no México por Humberto Terrones e colaboradores (Fig. 6.7(b)). Das simulações de dinâmica molecular, pode ser observada a criação de linhas de átomos de carbono contendo 3, 4 ou 5 átomos covalentemente ligados à rede



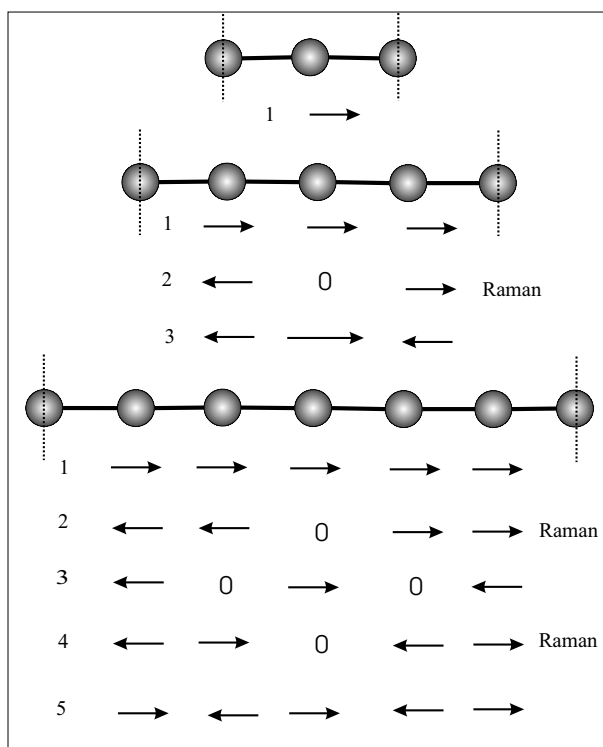
hexagonal, como mostram os pontos na Figura 6.7(a). Deve ser enfatizado que, em várias simulações de dinâmica molecular realizadas a diferentes temperaturas, a presença de cadeias de carbono fixas ocorrem antes da coalescência dos nanotubos ser atingida. É observado também por dinâmica molecular a formação de cadeias de carbono ligando os dois tubos internos como mostra a Figura 6.7(b). Portanto, possivelmente o modo induzido por coalescência, observado experimentalmente com frequência de  $\sim 1850\text{ cm}^{-1}$ , esteja relacionado às vibrações de cadeias de átomos de carbono fixas nas extremidades.



**Figura 6.7:** (a) Resultado obtido durante os cálculos de dinâmica molecular revelando a presença de cadeias de átomos de carbono que se formam antes da coalescência dos nanotubos (Resultado fornecido por G. V. Lier e J. C. Charlier). (b) Outro resultado obtido por dinâmica molecular onde é formada uma cadeia linear de cinco átomos conectando os nanotubos internos de dois nanotubos de parede dupla que coalescem (Resultado fornecido por H. Terrones).

Para explicar a origem da banda Raman em  $1850\text{ cm}^{-1}$ , comparamos os nossos resultados com cálculos das frequências dos modos normais de vibração e dos *gaps* de energia para cadeias de carbono com número pequeno de átomos (de 3 a 7 átomos). Estes cálculos foram realizados pelo grupo do Professor Maurício Terrones do Instituto Potosino de Investigación Científica e Tecnológica (IPICYT) no México. As frequências dos modos normais de vibração foram calculadas primeiramente obtendo a derivada segunda da energia total em relação aos deslocamentos atômicos na direção axial, onde são considerados somente modos de estiramento, e então construindo e diagonalizando a matriz dinâmica. Como as cadeias de carbono estão localizadas entre nanotubos de carbono, os átomos na extremidade de cada cadeia foram mantidos fixos. Os *gaps* de energia dessas moléculas foram calculados pela teoria do funcional da densidade, na aproximação de densidade local. Os resultados dos cálculos são resumidos na Tabela 6.1. Observa-se que os *gaps* de energia para as cadeias com número ímpar de átomos correspondem ao intervalo de energia onde o modo induzido pela coalescência é observado experimentalmente.

Para se analisar as frequências, deve ser levada em conta a atividade Raman dos modos de vibração das cadeias lineares. A Figura 6.8 mostra de forma esquemática as cadeias lineares e os deslocamentos atômicos representando os modos vibracionais em ordem crescente de frequência. Os modos ativos em Raman são indicados. A cadeia com três átomos (dois deles fixos) tem somente um modo de estiramento que não é ativo em Raman. A cadeia com cinco átomos, com as duas extremidades fixas, possui três modos de estiramento, mas somente um deles (o segundo), que de acordo com a tabela 6.1 tem frequência de  $1757\text{ cm}^{-1}$  é ativo em Raman. Para o caso de uma cadeia de sete átomos com extremidades fixas, cinco modos de estiramento são esperados, sendo dois deles ativos em Raman (o segundo e o quarto), com frequências calculadas  $1264$  e  $2098\text{ cm}^{-1}$ . A existência de uma cadeia estável com mais de oito átomos é improvável. As frequências calculadas para os modos de estiramento ativos em Raman de cadeias com 5 e 7 átomos, localizadas em  $1757$  e  $2098\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, podem estar relacionadas ao valor experimental de  $\sim 1850\text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, deve-se notar que a aproximação de densidade local superestima a frequência Raman em 10 a 15%. Assim, o modo Raman para cadeia de sete átomos ( $2098\text{ cm}^{-1}$ ) estaria de acordo com o experimento, enquanto a frequência calculada para cadeia de cinco átomos seria menor do que o resultado experimental. Entretanto, quando cadeias de cinco átomos são torcidas, é previsto um aumento na frequência de  $\sim 100\text{--}150\text{ cm}^{-1}$  o que estaria de acordo com o resultado experimental.



**Figura 6.8:** Modos de estiramento para cadeias de 3, 5 e 7 átomos com extremidades fixas. Os deslocamentos atômicos associados aos modos normais de vibração são indicados pelas setas. Os modos ativos em Raman também estão indicados na figura.

Assim, a comparação do resultado experimental com cálculos teóricos sugere que a banda CIM no espectro Raman da amostra de nanotubos de parede dupla após tratamento térmico, esteja relacionado à formação de cadeias lineares com cinco ou sete átomos de carbono, ligando nanotubos adjacentes, ou nas paredes de um mesmo tubo, que é formada durante o processo de coalescência, como mostrado na Figura 6.7.

Uma possível explicação para os diferentes valores de frequências dos picos que compõem a banda CIM e os diferentes máximos no perfil de ressonância desta banda seria a existência de cadeias lineares com diferentes números de átomos de carbono. Entretanto, não foi observada qualquer relação entre os picos que formam a banda e os três máximos no perfil de ressonância, o que nos leva a descartar a hipótese acima, pois, nesse caso, cada frequência teria seu pico de ressonância em uma energia diferente.

Durante o processo de coalescência dos nanotubos de parede dupla, diferentes tipos de cadeias, comprimidas e algumas vezes torcidas, podem estar presentes. A existência

de cadeias comprimidas de diferentes maneiras pode explicar os diferentes máximos observados no comportamento ressonante e os diferentes picos que compõem a banda CIM.

Tabela 6.1: Frequências dos modos vibracionais de estiramento para cadeias lineares de carbono com extremidades fixas ( $\omega_C$ ), e a energia do gap ( $E_{\text{Gap}}$ ) calculadas para cadeias de carbono de 3 a 7 átomos. As frequências dos modos ativos em Raman são mostradas em negrito.

No. de átomos	$\omega_C$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_{\text{gap}}$ (eV)
3	1701	2,19
4	1094, <b>1964</b>	4,13
5	935, <b>1757</b> , 2177	1,98
6	729, <b>1407</b> , 1906, <b>2056</b>	3,02
7	637, <b>1264</b> , 1756, <b>2098</b> , 2219	1,68

## 6.4 Conclusões

Neste capítulo estudamos a forma de linha e o perfil de ressonância da banda Raman centrada em  $\sim 1850 \text{ cm}^{-1}$  que aparece no espectro Raman de amostras de nanotubos de parede dupla que sofrem tratamento térmico em altas temperaturas. Foi observado que a intensidade desta banda depende da energia do laser de excitação apresentando valor máximo para  $E_{\text{laser}} = 2,2 \text{ eV}$ . Comparando o resultado experimental com cálculos das frequências e dos *gaps* eletrônicos de cadeias lineares de átomos de carbono, concluímos que esta banda está possivelmente relacionada com pequenas cadeias com número ímpar (5 ou 7) de átomos de carbono, ligando nanotubos adjacentes [94].

# Capítulo 7

## Conclusões

Mostramos neste trabalho que é possível obter informações importantes sobre as estruturas eletrônica e de fônons em nanotubos de carbono, variando-se continuamente a energia de excitação em experimentos de espalhamento Raman ressonante. Primeiramente obtivemos as energias de transições ópticas ( $E_i$ ) e as frequências de vibração dos modos de respiração radial para 49 diferentes tipos nanotubos (em diferentes amostras). A partir destes dois parâmetros, foi obtida a identificação dos índices  $(n, m)$  para estes nanotubos de carbono, comparando os padrões geométricos do resultado experimental (gráfico  $E_i$  vs.  $\omega_{\text{RBM}}$ ) com a previsão teórica (gráfico  $E_i$  vs.  $1/d_t$ ). O resultado obtido por espalhamento Raman ressonante para nanotubos semicondutores mostrou-se de acordo com o resultado obtido previamente por fotoluminescência. Entretanto, nos experimentos por espalhamento Raman ressonante, foram observados também os nanotubos metálicos, e neste caso podemos detectar somente a componente de energia mais baixa da singularidade  $E_1^M$ .

Observamos que, para nanotubos em feixes, as energias de transição são menores do que aquelas dos nanotubos em solução, mostrando que há uma dependência da estrutura eletrônica com o ambiente onde a amostra se encontra. É observado também um efeito térmico para nanotubos em feixes, devido ao aquecimento da amostra pelo laser incidente. Este efeito térmico faz com que haja uma diminuição nas energias de transição para nanotubos semicondutores da classe  $S1$  e um aumento para nanotubos da classe  $S2$ , e pode estar ligado a variações de tensão uniaxial nos nanotubos, oriundas da dilatação térmica causada pelo aquecimento da amostra.

Através da comparação de medidas das intensidades do espalhamento Raman para

os diferentes nanotubos observados com cálculos da seção de choque do espalhamento Raman para os diferentes nanotubos, conseguimos obter a população relativa de cada  $(n, m)$  presente na amostra. Os resultados foram comparados para as amostras do tipo HiPco e CoMoCat dispersos em solução, mostrando uma maior seletividade de nanotubos para as amostras do tipo CoMoCat, onde são observados principalmente os nanotubos (6,5) e (7,5). Além do mais, foram comparadas amostras CoMoCat em solução usando como surfactante SDS e DNA e foi observado que a população de nanotubos metálicos é muito para amostras onde o surfactante é o DNA.

Estudamos também os chamados modos de frequência intermediária que aparecem no espectro Raman dos nanotubos entre 600 e 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Observamos que o espectro Raman destes modos depende da energia do laser de excitação e da distribuição de diâmetros dos nanotubos presentes na amostra. Através de medidas variando-se continuamente a energia do laser observamos que a dispersão destes picos é discreta. Estes modos dispersivos são originados de um processo Raman de segunda ordem que envolve a combinação de um fônon óptico com um fônon originado do ramo acústico do grafite. Além disso, um processo ressonante altamente seletivo devido à proximidade das singularidades de van Hove mostra que apenas os nanotubos de ângulo quiral pequeno dão origem a estes picos de frequências intermediárias. O modelo usado para explicar os modos intermediários pode ser aplicado a nanotubos semicondutores e metálicos e a amostras com distribuições de diâmetros diferentes. Pela análise da forma de linha destes modos podemos identificar os índices  $(n, m)$  dos nanotubos associados aos modos de frequência intermediária observados.

Investigamos também neste trabalho o comportamento ressonante da banda do modo induzido por coalescência (CIM), cuja frequência é  $\sim 1850 \text{ cm}^{-1}$ , e é observado em amostras de nanotubos de carbono de parede dupla após tratamento térmico. Foram obtidos os espectros Raman usando mais de 30 diferentes energias de excitação, dos quais foi possível fazer uma análise detalhada do comportamento ressonante desta banda. Foi observado que a intensidade da banda CIM apresenta um máximo em  $E_{\text{laser}} = 2.20 \text{ eV}$  e que esta banda é formada por uma superposição de picos com diferentes frequências. Além do mais, a forma de linha desta banda varia de acordo com o ponto de incidência do laser na amostra. Comparando o resultado experimental com modelos teóricos, concluímos que a banda CIM é originada de vibrações em pequenas cadeias com número ímpar de nanotubos de carbono que aparecem durante o processo de coalescência dos nanotubos

conectando os tubos internos de nanotubos de parede dupla adjacentes, ou conectados à parede de um nanotubo.

## Publicações originadas desta tese

### **One-Dimensional Character of Combination Modes in the Resonance Raman Scattering of Carbon Nanotubes**

**C. Fantini**, A. Jorio, M. Souza, L. O. Ladeira, A. G. Souza Filho, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, e M. A. Pimenta  
Physical Review Letters **93**, 087401 (2004).

### **Optical Transition Energies for Carbon Nanotubes from Resonant Raman Spectroscopy: Environment and Temperature Effects**

**C. Fantini**, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, e M. A. Pimenta  
Physical Review Letters **93** 147406 (2004).

### **Resonance Raman spectroscopy (n,m)-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes**

A. Jorio, **C. Fantini**, M. A. Pimenta, R. B. Capaz, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi, A. Grüneis, R. Saito  
Physical Review B **71** 075401 (2005).

### **Quantifying carbon-nanotube species with resonance Raman scattering**

A. Jorio, A. P. Santos, H. B. Ribeiro, **C. Fantini**, M. Souza, J. P. M. Vieira, C. A. Furtado, J. Jiang, R. Saito, L. Balzano, D. E. Resasco, e M. A. Pimenta  
Physical Review B **72** 075207 (2005).

### **Steplike dispersion of the intermediate-frequency Raman modes in semiconducting and metallic carbon nanotubes**

**C. Fantini**, A. Jorio, M. Souza, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, M. S. Dresselhaus, e M. A. Pimenta  
Physical Review B **72**, 085446 (2005).

**Intermediate Frequency Raman Modes in Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes**

**C. Fantini**, A. Jorio, M. Souza, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, M. S. Dresselhaus, e M. A. Pimenta

Electronic Properties of Novel Nanostructures, AIP Conference Proceedings **786**, 178 (2005).

**Resonance Raman Study of Linear Carbon Chains Formed by the Heat Treatment of Double-Wall Carbon Nanotubes**

**C. Fantini**, E. Cruz, A. Jorio, M. Terrones, H. Terrones, G. Van Lier, J-C Charlier, M. S. Dresselhaus, R. Saito, Y. A. Kim, T. Hayashi, H. Muramatsu, M. Endo, and M. A. Pimenta

Submetido (2005).



# Bibliografia

- [1] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus e P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [3] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [4] S. Iijima e T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [5] Z. Yao, Henk W. Ch. Postma, L. Balents e C. Dekker, *Nature* **402**, 273 (1999).
- [6] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren e C. Dekker, *Nature* **393**, 49 (1998).
- [7] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel e Ph. Avouris, *Applied Physics Letters* **73**, 2447 (1998).
- [8] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi e C. Dekker, *Science* **294**, 1317 (2001).
- [9] C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng e M. S. Dresselhaus, *Science* **286**, 1127 (1999).
- [10] G-D. Zhan, J. D. Kuntz, J. Wan e A. K. Mukherjee, *Nature Materials* **2**, 38 (2003).
- [11] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. W. Williams, M. Menon, K. R. Subbaswamy, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Science* **275**, 187 (1997).
- [12] R. Saito, M. S. Dresselhaus e G. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, Londres (1998).

- [13] Ge. G. Samsonidze, R. Saito, A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, A. Grüneis, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **3**, 431 (2003).
- [14] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain e H. A. Goldberg. *Graphite Fibers and Filaments* (Springer-Verlag, Berlin ), vol. 5 da Springer Series in Material Science.
- [15] M. Ouyang, J.-L. Huang, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Science*, **292**, 702 (2001).
- [16] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *J. Appl. Phys.* **73**, 494 (1993).
- [17] J. W. Mintmire e C. T. White, *Physical Review Letters*, **81**, 2506 (1998).
- [18] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim e C. M. Lieber, *Nature* **391**, 62 (1998)
- [19] P. Kim, T. W. Odom, J. L. Huang e C. M. Lieber, *Physical Review Letters* **82**, 1225 (1999).
- [20] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* **61**, 2981 (2000).
- [21] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezue, S. Suzuki, Y. Ohtsuka e Y. Achiba, *Synthetic Metals* **103**, 2555 (1999).
- [22] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley e R. B. Weisman, *Science* **298**, 2361 (2002).
- [23] R. B. Weisman e S. M. Bachilo, *Nanoletters* **3**, 1235 (2003).
- [24] V. N. Popov, *New Journal of Physics*, **6**, 17 (2004)
- [25] Ge. G. Samsonidze, R. Saito, N. Kobayashi, A. Grüneis, J. Jiang, A. Jorio, S. G. Shou, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Applied Physics Letters* **85**, 5703 (2004).
- [26] V. Perebeinos, J. Tersoff e Ph. Avouris, *Physical Review Letters* **92**, 257402 (2004).
- [27] C. L. Kane e E. J. Mele, *Physical Review Letters* **93**, 197402 (2004).
- [28] A. Jorio, C. Fantini, M. A. Pimenta, R. B. Capaz, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi, A. Grüneis e R. Saito, *Physical Review B* **71** 075401 (2005).

- [29] G. S. Duesberg, I. Loa, M. Burghard, K. Syassen e S. Roth, *Physical Review Letters* **85**, (2) 5436 (2000).
- [30] C. D. Spataru, S. I.-Beigi, L. X. Benedict e S. G. Louie, *Physical Review Letters* **92**, 077402 (2004).
- [31] N. Zhao e S. Mazumdar, *Physical Review Letters* **93**, 157402 (2005).
- [32] Y.-Z. Ma, L. Valkunas, S. L. Dexheimer, S. M. Bachilo e G. R. Fleming, *Physical Review Letters* **94**, 157402 (2005).
- [33] V. Perebeinos, J. Tersoff e Ph. Avouris, *Physical Review Letters* **94**, 027402 (2005).
- [34] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus e T. F. Heinz, *Science* **308**, 838 (2005).
- [35] R. A. Jishi, L. Venkataraman, M. S. Dresselhaus e G. Dresselhaus, *Chemical Physics Letters* **209**, 77–82 (1993).
- [36] T. Aziawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa e C. Oshima, *Physical Review B*, **42**, 11469 (1990).
- [37] P. C. Eklund, J. M. Holden, and R. A. Jishi, *Carbon*, **33**, 959 (1995).
- [38] O. Dubay e G. Kresse, *Physical Review B* **67**, 035401 (2003).
- [39] O. Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infra vermelho*, Editora Unesp (1996).
- [40] R. M. Martin e L. M. Falicov. *Light Scattering in Solids I*, editado por M. Cardona, pp 79–101. Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [41] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*, segunda edição, Editora Oxford Science (1986).
- [42] C. Thomsen e S. Reich, *Physical Review Letters* **85**, 5214 (2000).
- [43] R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus e M. A. Pimenta, *Physical Review Letters* **88**, 027401 (2002).

- [44] R. Saito, A. Grüeneis, Ge. G. Samsonidze, V. W. Brar, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. Jorio, L. G. Cançado, C. Fantini, M. A. Pimenta e A. G. souza Filho, *New Journal of Physics* **5**, 147 (2003).
- [45] J. Kurti, G. Kresse e H. Kuzmany, *Physical Review B* **58**, R8869, (1998).
- [46] G. S. Duesberg, W. J. Blau, H. J. Byrne, J. Muster, M. Burghard e S. Roth, *Chemical Physics Letters* **310**, 8 (1999).
- [47] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Review Letters*, **86** (6) 1118 (2001).
- [48] M. Milnera et al., *Physical Review Letters* **84**, 1324 (2000).
- [49] A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, F. M. Matinaga, M. S. S. Dantas e M. A. Pimenta, *Physical Review B* **63**, 245416 (2001).
- [50] M. A. Pimenta, A. Marucci, S. Empedocles, M. Bawendi, E. B. Hanlon, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* **58**, R16016 (1998).
- [51] A. Hagen e T. Hertel, *Nanoletters* **3**, 383 (2003).
- [52] Pavel Nikolaev, Michael J. Bronikowski, R. Kelley Bradley, Frank Rohmund, Daniel T. Colbert, K.A. Smith e Richard E. Smalley, *Chemical Physics Letters* **313**, 91 (1999).
- [53] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, X. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman e R. E. Smalley, *Science* **297**, 593 (2002).
- [54] S. Reich, C. Thomsen, P. ordejon, *Phys. Rev. B* **65**, 155411 (2002).
- [55] H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, F. Hennrich, e C. Thomsen, *Physical Review Letters* **93**, 177401 (2004).
- [56] M. Lucas and R. J. Young, *Physical Review B* **69**, 085405 (2004).

- [57] A. Jorio, C. Fantini, M. S. S. Dantas, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, Ge. G. Samsonidze, V. W. Brar, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg e R. Saito, *Physical Review B* **66**, 115411 (2002).
- [58] R. B. Capaz, C. D. Spataru, P. Tangney, M. L. Cohen e S. G. Louie, *Physical Review Letters* **94**, 036801 (2005).
- [59] J. Lefebvre, P. Finnie e Y. Homma, *Physical Review B* **70**, 045419 (2004).
- [60] J. Jiang, R. Saito, A. Grüneis, S. G. Chou, Ge. G. Samsonidze, A. Jorio, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* **71**, 205420 (2005).
- [61] B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell e D. E. Resasco, *Chemical Physics Letters* **317**, 497, (2000).
- [62] S. M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, F. Pompeo, D. E. Resasco e R. B. Weisman, *Journal of American Chemical Society* **125**, 11186 (2003).
- [63] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus e M. A. Pimenta, *Physical Review Letters* **93**, 147406 (2004).
- [64] A. Jorio, A. P. Santos, H. B. Ribeiro, C. Fantini, M. Souza, J. P. M. Vieira, C. A. Furtado, J. Jiang, R. Saito, L. Balzano, D. E. Resasco, e M. A. Pimenta, *Physical Review B* **72**, 075207 (2005).
- [65] M. L. Chapelle, S. Lefrant, C. Journet, W. Maser, P. Bernier e A. Loiseau, *Carbon* **98** 705 (1998).
- [66] E. Anglaret, N. Bandiab, T. Guillard, C. Journet, G. Flamant, D. Laplaze, P. Bernier and J. L Sauvajol, *Carbon* **36**, 1815 (1998).
- [67] L. Alvarez, A. Righi, S. Rols, E. Anglaret e J. L. Sauvajol, *Chemical Physics Letters* **320**, 441 (2000).
- [68] R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* **59**, 2388 (1999).
- [69] A. Rahmani, J. -L. Sauvajol, S. Rols e C. Benoit, *Phys. Rev. B* **66**, 125404 (2002).

- [70] M. A. Pimenta, E. B. Hanlon, A. Marucci, P. Corio, S. D. M. Brown, S. A. Empedocles, M. G. Bawendi, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Brazilian Journal Physics*, **30**, 423 (2000).
- [71] A. G. Souza Filho, A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, J. H. Hafner, C. M. Lieber e M. A. Pimenta, *Physical Review B* **65**, 035404 (2001).
- [72] J. Kürti, V. Zólyomi, A. Grüneis e H. Kuzmany, *Physical Review B* **65**, 165433 (2002).
- [73] U. J. Kim, X. M. Liu, C. A. Furtado, G. Chen, R. Saito, J. Jiang, M. S. Dresselhaus e P. C. Eklund, *Physical Review Letters* **95**, 157402 (2005).
- [74] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, L. O. Ladeira, A. G. Souza Filho, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, e M. A. Pimenta, *Physical Review Letters* **93**, 087401 (2004).
- [75] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, M. S. Dresselhaus, e M. A. Pimenta, *Physical Review B* **72**, 085446 (2005).
- [76] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, M. S. Dresselhaus, e M. A. Pimenta, *Electronic Properties of Novel Nanostructures*, AIP Conference Proceedings **786**, 178 (2005).
- [77] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, e Ph. Avouris, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 2001), Vol. 80 of *Springer Series in Topics in Appl. Phys.*
- [78] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y.-A. Kim, G. Van Lier, J.-C. Charlier, H. Terrones, M. Terrones e M. S. Dresselhaus, *Nano Letters* **5**, 1099 (2005).
- [79] O. J. Korovyanko, C.-X. Sheng, Z. V. Vardeny, A. B. Dalton e R. H. Baughman, *Physical Review Letters* **92**, 017403 (2004).
- [80] M. S. Strano, S. K. Doorn, E. H. Haroz, R. H. Hauge e R. E. Smalley, *Nano Letters* **3**, 1091 (2003).

- [81] M. Hulman, R Pfeiffer e H. Kuzmany, *New Journal of Physics* **6**, 1 (2004).
- [82] T. Vuković et al., *Physical Review B* **65**, 045418 (2002).
- [83] A. Jorio et al., *Physical Review Letters* **90**, 107403 (2003).
- [84] V. W. Brar, Ge. G. Samsonidze, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, A. G. Souza Filho e A. Jorio, *Physical Review B*, **66**, 155418 (2002).
- [85] A. G. Souza Filho, A. Jorio, Ge. G. Samsonidze, , G. Dresselhaus, M. A. Pimenta, M. S. Dresselhaus, Anna K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg e R. Saito, *Physical Review B* **67**, 035427 (2003).
- [86] Y. Kawashima e G. Katagiri, *Physical Review B* **52**, 10053 (1995).
- [87] X. Zhao et al., *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 187401 (2003).
- [88] M. Endo, M. Terrones, Y. A. Kim, T. Hayashi, H. Muramatsu, F. Villapando, S. G. Chou e M. S. Dresselhaus, (não publicado).
- [89] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones e M. S. Dresselhaus, *Nature* **433**, 476 (2005).
- [90] L. G. Cançado, M. A. Pimenta, R. Saito, A. Jorio, L. O. Ladeira, A. Grüeneis, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* **66** 035415 (2002).
- [91] Kaster et al. *Macromolecules* **28**, 344 (1995).
- [92] S. Eisler et al., *JACS*, **127**, 2666 (2005).
- [93] First-principles computation of material properties : the ABINIT software project. X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty e D.C. Allan, *Computational Material Science* **25**, 478 (2002).
- [94] C. Fantini, E. Cruz, A. Jorio, M. Terrones, H. Terrones, G. Van Lier, J-C. Charlier, M. S. Dresselhaus, R. Saito. M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi e M. A. Pimenta, submetido (2005).